

Karlovac University of Applied Sciences

Safety and Protection Department

Professional undergraduate study of Safety and Protection

Elizabeta Štrk

WASTEWATERS ORIGINATED FROM THE TEXTILE INDUSTRY

FINAL PAPER

Karlovac, 2019.

Veleučilište u Karlovcu
Odjel Sigurnosti i zaštite

Stručni studij sigurnosti i zaštite

Elizabeta Štrk

OTPADNE VODE TEKSTILNE INDUSTRIJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor: dr.sc.Igor Peternel

Karlovac, 2019.



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
KARLOVAC UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES
Trg J.J.Strossmayera 9
HR-47000, Karlovac, Croatia
Tel. +385 - (0)47 - 843 - 510
Fax. +385 - (0)47 - 843 - 579



STRUČNI STUDIJ SIGURNOSTI I ZAŠTITE
ZAŠTITA NA RADU

KARLOVAC, 2019.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Student: Elizabeta Štrk

Matični broj: 0416614050

Naslov: **OTPADNE VODE TEKSTILNE
INDUSTRIJE**

Opis zadatka:

1. Uvod
2. Otpadne vode
3. Azo bojila
4. Teški metali u otpadnim vodama tekstilne industrije
5. Pročišćavanje otpadnih voda
6. Metode pročišćavanja otpadnih voda
7. Zakonski propisi
8. Zaključak
9. Literatura
10. Prilozi

Zadatak zadan:

02/2019

Rok predaje rada:

04/2019

Predviđeni datum obrane:

07/2019

Mentor:

Dr.sc. Igor Peternel

Predsjednik Ispitnog povjerenstva:

Mr.sc. Snježana Kirin

PREDGOVOR

Ovaj rad nastao je pod mentorstvom dr.sc Igora Peternela, kojem sam jako zahvalna što mi je svojim savjetima pomogao savladati sve probleme s kojima sam se susrela tokom pisanja ovog rada, zahvalna sam na svim primjedbama i na podršci u svakom trenutku.

Također se zahvaljujem i svim ostalim profesorima Veleučilišta u Karlovcu na usvajanju novog znanja.

Veliko hvala i mojim roditeljima koji su mi pomogli da dođem do ovoga gdje sam danas i što pišem ovaj rad. Bez njih ovo nikako ne bi bilo moguće.

SAŽETAK

Od kada postoji život na Zemlji voda se koristila i zagađivala biljnim, životinjskim i ljudskim otpadima. U početku to nije predstavljalo problem jer se organski otpad razgrađivao pomoću zraka, odnosno Zemlja je bila sposobna sama pročistiti male količine vode. Dnevno umre preko 4000 ljudi diljem svijeta zbog zagađene vode, a mnogi stručnjaci upozoravaju da će tijekom sljedećih desetljeća potreba za vodom postati neizdrživa. Razvojem zajednice, porastom broja stanovnika te njihovom koncentracijom u velike gradove, otpadne vode su se znatno povećale. Otpadne vode zagađuju mora, jezera i podzemne vode čime je ugrožen i opstanak života na Zemlji. One također pospješuju razvoj mikroorganizama koji troše kisik što vodi do uginuća riba te razvoja patogenih mikroba. Tekstilna industrija stvara otpadne vode u proizvodnom procesu i takve vode treba pročistiti prije ispuštanja u vodotok.

Ključne riječi: otpadne vode, tekstilna industrija, zagađenje, pročišćavanje

SUMMARY

Since there is life on Earth, water has been used and polluted by plant, animal and human waste. Over 4,000 people around the world daily die due to polluted water, and many experts are warning that over the next decades water demand will become unbearable. With community development, human population is growing so the amount of produced wastewaters has increased considerably. Such toxic wastewaters are dangerous for sea, lakes and groundwater, endangering the survival of life on Earth. They also promote the development of oxygen-consuming microorganisms that lead to fish death and the development of pathogenic microbes. The textile industry creates waste water in the production process and such water needs to be cleaned prior to discharge into the watercourse.

Key words: waste water, textile industry, pollution, purification

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. PREDMET I CILJ RADA.....	1
2. OTPADNE VODE	2
3. AZO BOJILA	4
3.1. FIZIKALNO - KEMIJSKI POSTUPCI OBRADJE OTPADNIH VODA SA SADRŽAJEM AZO BOJILA	6
3.2. BIOTEHNOLOŠKI POSTUPCI UKLANJANJA AZO BOJILA IZ OTPADNIH VODA.....	7
3.3. ČIMBENICI KOJI ODREĐUJU UČINKOVITOST BIOTEHNOLOŠKOG POSTUPKA UKLANJANJA AZO BOJILA.....	10
4. TEŠKI METALI U OTPADNIM VODAMA TEKSTILNE INDUSTRIJE	16
5. PROČIŠĆAVANJE OBOJENIH OTPADNIH VODA	17
5.1. ANALIZA OTPADNIH VODA	18
5.2. MEHANIČKA METODA - PRIMARNA	19
5.3. BIOLOŠKA METODA - SEKUNDARNA	20
6. METODE PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA	21
6.1. FIZIKALNI POSTUPCI	22
6.1.1. TALOŽENJE	22
6.1.2. ADSORPCIJA.....	22
6.2. KEMIJSKI POSTUPCI.....	25
6.2.1. NEUTRALIZACIJA.....	25
6.2.2. IONSKA IZMJENA	28
6.2.3. FENTONOV PROCES	29
6.2.4. OKSIDACIJA I REDUKCIJA.....	30
6.3. FIZIKALNO–KEMIJSKI POSTUPCI PROČIŠĆAVANJA OTPADNE VODE	32
6.3.1. KOAGULACIJA I FLOKULACIJA	32
6.3.2. AERACIJA	33
6.3.3. FILTRACIJA AKTIVNIM UGLJENOM	34
6.3.4. ELEKTROLIZA.....	35
6.3.5. OSMOZA	36
6.3.6. EKSTRAKCIJA	37
6.4. BIOLOŠKI POSTUPCI	37
6.4.1. RAZGRADNJA AKTIVNIM MULJEM	37
6.4.2. BIOLOŠKI FILTRI ILI PROKAPNICI.....	39

6.4.3. PROČIŠĆAVANJE U LAGUNAMA	39
7. ZAKONSKI PROPISI	42
7.1. GRANIČNE VRIJEDNOSTI POKAZATELJA OPASNIH TVARI ZA ISPUŠTANJE OTPADNIH VODA IZ OBJEKATA I POSTROJENJA ZA PROIZVODNJU I PRERADU TEKSTILA.....	43
8. ZAKLJUČAK	47
9. LITERATURA	48
10. PRILOZI.....	50
10.1. POPIS SLIKA	50
10.2. POPIS TABLICA.....	50

1. UVOD

Voda je jedan od najvažnijih resursa za život na Zemlji. Svijet čini 25% kopna i 75% vode. Na zemlji se 97% vode nalazi u morima i oceanima a 3% u podzemnim vodama, ledenjacima, vječnom ledu na Antarktiku i Grenlandu te mali postotak u atmosferi. Samo 2.5% vode na Zemlji spada u slatke vode a 99% slatke vode nalazi se zarobljeno u ledu ili podzemnim vodama. Manje od 0.3% slatkih voda nalazi se u rijekama, slatkovodnim jezerima i atmosferi. Kako bi ljudska zajednica opstala potrebno je zaštititi postojeće zalihe vode i poboljšati već postojeće onečišćene vode. Ispitivanje kvalitete vode provode kvalificirani laboratoriji, a kvaliteta se prati kroz određene pokazatelje.

Otpadne vode u tekstilnoj industriji nastaju u procesu pripreme sirovina, bojanja vlakana ili tkanine, u procesima dorade i specijalnih obrada gotovih tkanina. Iz tog razloga sadrže visok sadržaj tvari organskog ili anorganskog podrijetla, visoku obojenost, različite minerale i metale, a često i toksične i kancerogene tvari. Prije ispuštanja u okoliš moraju se svesti na maksimalne dozvoljene vrijednosti koje su propisane zakonom.

1.1. PREDMET I CILJ RADA

Cilj ovog rada je ukazati na zagađenja koja uzrokuju otpadne vode tekstilnih industrija, njihovo pročišćavanje te uređaje za taj proces koji su i predviđeni za tu namjenu.

2. OTPADNE VODE

Svjetski dan voda obilježava se 22. ožujka te se na taj dan skreće pažnja na probleme vezane za vodu i vodene resurse. Svi smo svjesni da voda predstavlja život, ali bez obzira na to svjedoci smo zagađenih i prljavih rijeka, jezera, podzemnih voda, mora i oceana. Ne posvećuje se dovoljno pažnje kontroli kvalitete voda i jezera što predstavlja epidemiološki rizik pogotovo u ljetnim mjesecima kada je vodostaj niži. Takvim se zagađenjima smanjuju higijenski ispravne podzemne vode koje se najčešće koriste za piće. Sve je to ljudska neodgovornost i neshvatljivo je ponašanje pojedinaca i sistema koji to uzrokuju. Otpadne vode tekstilnih industrija nastaju u proizvodnji vlakana (prirodnih i sintetskih), plošnih tekstilnih proizvoda (pletiva, tkanine) i gotovih proizvoda (kućanski tekstil, tekstil za odjeću i tehnički tekstil). Zagađenje voda događa se kada tvornice ispuštaju zagađivače, direktno ili indirektno, u vodu bez ikakvog prethodnog pročišćavanja kako bi se uklonile štetne tvari. Takva zagađenja utječu na biljni i životinjski svijet koji obitava u vodenim područjima. U svakom slučaju, efekt je štetan za cjelokupnu biološku zajednicu. Prolazeći kroz zemlju, podzemne vode se prirodno filtriraju, ali dio zagađenja ostaje i ne može se do kraja ukloniti. Takva zagađenja mogu se spriječiti isključivo postrojenjima za obradu otpadnih voda.

U pojedinim razvijenim zemljama postoji čitav niz različitih postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, ali u mnogim zemljama to nije praksa te se ispušta u vodotok bez prethodnog pročišćavanja. Najveća zagađenja prirodnih vodotoka nastaju zbog otpadnih voda iz industrija koje ispuštaju otpadne vode bez ikakvog pročišćavanja ili samo mehanički pročišćene. Sastav takvih voda je raznovrsan te je pročišćavanje neophodno.

Mnoge velike korporacije premještaju svoje pogone u siromašnije zemlje kako bi smanjile troškove proizvodnje. Koriste se mnoge opasne i toksične tvari u raznim fazama proizvodnog procesa kao što je bojadisanje, pranje i tiskanje

tekstila. Te vode su vrlo opasne za čovjeka, pogotovo za njegov hormonalni sustav, a štetu mogu nanesti već pri niskim koncentracijama. Proizvodnja tekstila smatra se jednim od najvećih uzroka zagađenja kineskih voda. Ako tvrtke stvarno žele riješiti problem, potrebno je prije svega donijeti odgovarajuće zakone za upravljanje korištenja i ispuštanja opasnih kemikalija u okoliš uključujući periodični nadzor kako bi se u potpunosti ukinulo korištenje kemikalija u proizvodnji.

Razvoj i pojave sve više industrija te godine rapidnog procesa dovele su do velikih zagađenja izvora vode. Najčešća zagađenja koja susrećemo u vodi su kemijska zagađenja, pesticidi, ugljen i naftni fenoli, teški metali poput kroma, nikla i bakra.

Organske tvari koje se koriste u obradi tekstila su bojila i pomoćna sredstva za bojadisanje, apreture (protiv gužvanja, za vodonepropusnost, za bolji opip), te one doprinose zagađenju i viskoj obojenosti otpadnih voda. Također je kod otpadnih voda karakteristično i variranje pH vrijednosti, od kiselog, neutralnog do slabo alkalnog, te variranje temperature od 20 °C do 70 °C. [1]

3. AZO BOJILA

Azo bojila su netopljiva bojila koja se nanose na površinu ili u vlakno miješanjem dvaju topljivih reaktanata koji u svojoj reakciji daju netopljivi produkt. U prirodi su veoma teško razgradiva, podložna su bioakumulaciji, a zbog alergijskih, kancerogenih, mutagenih i teratogenih svojstava prijetnja su zdravlju ljudi i očuvanju okoliša. Uklanjanje azo bojila iz otpadnih voda često iziskuje dosta troškova, potrebe za odlaganjem nastalog štetnog mulja ili nastanak toksičnih sastojaka razgradnje. Teško se razgrađuju i gube obojenje zbog svoga umjetnog podrijetla, izrazito složene strukture i izražene postojanosti pa ih je potrebno ukloniti iz vode prije njezina ispuštanja u prirodu. Uklanjanje obojenja ne podrazumijeva uvijek i uklanjanje toksičnosti. Nepotpuna razgradnja i nastanak produkata razgradnje tu toksičnost mogu čak i povećati. Stoga je važno da se uspješnost razgradnje bojila provjeri provedbom ekotoksikoloških testova. Spojevi koji nastaju razgradnjom azo bojila su estetski problem i pridonose mutagenosti tla te podzemnih i površinskih voda s kojima dolaze u dodir.



Slika 1. Otpadna voda ispuštena u okoliš

Od posebnog značenja su biorazgradivost i toksičnost za vodeni svijet (ribe, bakterije, planktonske organizme poput *Daphnia*, alge), a činjenica je da ta bojila nisu lako biorazgradiva. U mnogim su zemljama postavljeni strogi zakonski uvjeti glede zbrinjavanja obojenih otpadnih voda. Ti se uvjeti u razvijenim zemljama i zemljama u razvoju neprestano mijenjaju u smislu njihova pooštavanja do te mjere da industrije, čijim radom nastaju otpadne vode sa prisutnosti bojila, prisiljavaju na njihovo pročišćavanje do stupnja koji zakonska regulativa u skladu s ekološkom prihvatljivošću propisuje. Neka istraživanja pokazuju da su bojila u prirodnim vodenim tokovima katkad prisutna u koncentraciji od $1,56 \text{ mgL}^{-1}$, a vidljivost bojila u čistoj rijeci je prisutna već u koncentraciji od $0,005 \text{ mgL}^{-1}$. Budući da zakonski uvjeti postaju sve stroži, nalaže se potreba za što bržim pronalaskom tehnički izvedivih i ekonomski prihvatljivih metoda obrade otpadnih voda sa sadržajem bojila. Nove takozvane eko-etikete tekstilnih proizvoda i sve stroži zakonski uvjeti izlaznih vrijednosti sastojaka obrađene obojene otpadne vode, prisiljavaju tako tekstilnu industriju na ponovnu uporabu procesne vode i kemikalija. Uklanjanje boja iz otpadnih voda treba nastojati provoditi radi postizanja ponovne uporabe pročišćene otpadne vode, što je prednost i s ekološkog i sa stajališta ekonomske isplativosti, radi smanjenja onečišćenja površinskih voda i smanjenja mogućnosti bioakumulacije bojila te drugih kemikalija. Zbog nepotpunog vezanja bojila na vlakna, proces bojadisanja tkanina nedostatan je učinkovit pa je većina otpadnih voda tekstilne industrije obojena. Tijekom obrade tekstila 30% do 70% uporabljene količine boje hidrolizira se i ispušta u otpadnu vodu, a tijekom proizvodnje bojila ta količina iznosi 10% do 15%. [2,3]



Slika 2. Otpadna voda ispuštena u okoliš

3.1. FIZIKALNO-KEMIJSKI POSTUPCI OBRADJE OTPADNIH VODA SA SADRŽAJEM AZO BOJILA

Primjenom fizikalnih postupaka, iz otpadne se vode uklanjaju sastojci bez odvijanja kemijskih reakcija. Najčešće su to postupci filtracije, adsorpcije i taloženja, koji se temelje na fizikalnim čimbenicima filtrabilnosti, adsorpcijskom afinitetu vezanja na adsorbens, odnosno svojstvu taloženja sastojaka iz otpadne vode. Ako se u nekom postupku obrade otpadne vode dodaju kemijska sredstva kojima se odvijanjem kemijskih reakcija intenzivira odstranjivanje onečišćivala prisutnih u obliku suspendiranih čestica ili otopljenih organskih sastojaka, voda se obrađuje fizikalno-kemijskim postupkom. Fizikalno-kemijski postupci specijalizirani za uklanjanje bojila iz otpadnih voda temelje se na ugušćivanju i koncentriranju bojila u talog ili potpunom razaranju njihove

molekulske strukture. U te svrhe primjenjuju se različiti fizikalno-kemijski procesi: adsorpcija, flokulacija, koagulacija, precipitacija, membranski procesi, ionska izmjena, zračenje, Fentonov proces i kemijska oksidacija. Idealni cilj ovih procesa bila bi potpuna mineralizacija boja do CO_2 , H_2O , NO_3^- i SO_4^{2-} . Budući da je velik broj bojila postojan prema svjetlosti i topljiv u vodi, navedeni procesi ne uspijevaju ukloniti bojilo do zadovoljavajuće koncentracije od $0,003 \text{ mgL}^{-1}$, što je znatno niže od maksimalno dopuštenih koncentracija nekih drugih organskih spojeva u obrađenoj otpadnoj vodi. Fizikalno-kemijske metode uklanjanja bojila imaju tehnička i ekonomska ograničenja, a njihovi nedostaci uključuju visoku cijenu, nedovoljnu učinkovitost i nastanak toksičnih sastojaka razgradnje. Proces koji u novije vrijeme u području fizikalno-kemijske obrade postižu najbolje rezultate napredni su oksidacijski procesi. Problem primjene fizikalno-kemijskih metoda jest i nastanak značajne količine toksičnog mulja koji, ako se primjereno ne zbrine, može dovesti do sekundarnog onečišćenja. Stoga je poželjan pronalazak i razvoj alternativnih tehnologija baziranih na primjeni bioloških procesa zbog njihova prihvatljivog utjecaja na okoliš.

3.2. BIOTEHNOLOŠKI POSTUPCI UKLANJANJA AZO BOJILA IZ OTPADNIH VODA

U odnosu na fizikalno-kemijske metode, biološki način obrade je prihvatljiviji zbog ekonomičnosti, količine mulja koji nastaje tijekom procesa obrade i ekološke prihvatljivosti. Nadalje, procesi utemeljeni na uporabi mikroorganizama za uklanjanje bojila iz otpadnih voda pružaju pogodnosti poput niskih troškova održavanja, a procese je moguće provesti uz postizanje potpune mineralizacije onečišćivala kada su konačni produkti netoksični. Budući da se azo bojila namjenski sintetiziraju da budu postojana prema degradaciji, ne čudi činjenica da su veoma postojane i na biodegradaciju tehnologijom aktivnog mulja. Kemijske strukture molekula bojila su jako važne za učinkovitost biodegradacije, a još uvijek nije ustanovljen jasan odnos kemijske strukture, količine i selektivnosti mikroorganizama za biodegradaciju. Obojenje otpadne

vode, uzrokovano sadržajem bojila, nestaje pucanjem veze, odnosno pucanjem heterocikličkih aromatskih prstenova, pri čemu dolazi do pomaka apsorpcije svjetla iz vidljivog područja prema ultraljubičastom ili infracrvenomu području.

Tablica 1: Prednosti i nedostaci metoda obrade

Fizikalna i/ili kemijska metoda obrade	Prednosti	Nedostaci
Oksidacija	Brzina procesa	Energetska zahtjevnost i nastanak produkata razgradnje
Adsorpcija	Učinkovitost uklanjanja velikog broja boja	Adsorber zahtijeva regeneraciju ili zbrinjavanje
Membranska tehnologija	Uklanjanje svih boja	Nastanak koncentrata boje
Koagulacija/flokulacija	Ekonomska isplativost	Nastanak velike količine mulja

Bojila sama po sebi nisu lako biorazgradiva, jer ih mikroorganizmi ne mogu iskoristiti kao supstrat. Mikroorganizmi, koji služe uklanjanju bojila iz vode, obično se rabe bez detaljnije kvalitativne analize sastava mikrobne zajednice. Osim klasičnih postupaka izolacije i odabira mikroorganizama, rabe se i mutacije te drugi genetički postupci preinake mikroorganizama, radi što uspješnije biološke obnove (bioremedijacije) teško biorazgradivih spojeva poput bojila. Mješovite mikrobne kulture podobnije su za obezbojavanje otpadnih voda od čistih kultura, zbog sinergističkog odnosa mikrobnih vrsta tijekom biološkog postupka obezbojavanja. Istraživanja su također pokazala da je teže prenošenje, iz laboratorijskog mjerila u realni sustav, onih mikrobnih procesa koji se temelje na djelovanju čistih kultura u odnosu na procese utemeljene na djelovanju mješovitih mikrobnih kultura. U načelu je bakterijska razgradnja bojila puno brža od biorazgradnje koju provode kvasci. Daljnja prednost koja proizlazi iz heterogenosti sastava mješovite mikrobne zajednice jest u tome što ona omogućuje učinkovito djelovanje na biorazgradnju većeg broja onečišćivala.

Učinkovitost procesa obezbojenja može se poboljšati i dodatkom odgovarajućeg kosupstrata (npr. glukoza, laktoza i kvašćev ekstrakt) u predmetni medij obrade, čime se bitno utječe na smanjenje trajanja i cijenu cjelokupnog procesa. Kosupstrat služi kao dodatni izvor hraniva te ubrzava proces biorazgradnje i do 36 %, jer osigurava opskrbu mikroorganizama aktivnog mulja redukcijским ekvivalentom elektrona potrebnih za razaranje azo veze. Rezultati istraživanja pokazuju da, zahvaljujući svojoj promjenjivosti, mikroorganizmi u određenim uvjetima mogu razviti enzimske procese za razgradnju azo bojila. Na kvascima koji mogu metabolizirati boje provedeno je vrlo malo istraživanja, ali je utvrđeno da Cunninghamella elegans ATCC 3612 može metabolizirati 85% trifenilmetanske boje zelenog malahita, nakon 24 sata inkubacije. Međutim, mehanizam tog procesa razgradnje još nije poznat. Bakterije mogu razgrađivati azo bojila aerobnim i anaerobnim procesima, ali u mnogim slučajevima metabolički produkti, obično aromatski amini, toksični su ili još toksičniji od početnog azo bojila. Većina azo bojila otporna je na aerobnu mikrobnu biorazgradnju tijekom obrade u klasičnim sustavima za obradu otpadnih voda s aktivnim muljem. Njihova postojanost prema aerobnoj biorazgradnji zasniva se na sastavnicama deficitarnim elektronima koje posjeduju azo i sulfonske skupine. Prednost anaerobnog sustava biološke razgradnje bojila u odnosu na aerobni jest u tome što nema potrebe za aeracijom, nastaje malo aktivnog mulja i dolazi do sinteze metana. Valja očekivati da degradacijom nastaju aromatski amini koji mogu biti toksični i postojani s obzirom na anaerobni proces, a biorazgradivi u aerobnim uvjetima. Postojanost i otpornost azo bojila uvjetuju činjenicu da je njihovo uklanjanje veoma složen i dugotrajan postupak. Tijekom prošlih dvaju desetljeća razvijeno je nekoliko tehnoloških postupaka za uklanjanje obojenja iz industrijskih otpadnih voda od kojih su neki svoju primjenu našli i u industriji. Međutim, postoji potreba za razvojem ekonomičnijih bioloških postupaka obrade učinkovitih za uklanjanje bojila iz velikih volumena obojene otpadne vode. Zbog svoje genske raznolikosti i metaboličke aktivnosti mikroorganizmi imaju sposobnost bioremedijacije onečišćenja uzrokovanih azo bojilima. Neki

mikroorganizmi, uključujući obligatne anaerobne sojeve (*Bacteroides sp.*, *Eubacterium sp.* i *Clostridium sp.*), fakultativne anaerobne sojeve (*Sphingomonas sp.* soj BN6, *Pseudomonas luteola sp.*, *Proteus vulgaris* i *Streptococcus faecalis*) i neke intestinalne anaerobe, mogu reducirati azo bojila. Poznato je da se bakterijska azo redukcija zbiva u anaerobnim uvjetima, a bakterije mogu aerobno dodatno mineralizirati neke aromatske amine. Dokazano je da neki sojevi, primjerice *Irpelex lacteus*, *Pleurotus ostreatus*, *Trametes modesta* i *Phlebia tremellosa*, sudjeluju u obezbojavanju azo bojila, iako detaljni biokemijski putovi još nisu potpuno razjašnjeni. Također je dokazano da kvasci mogu iskoristiti kemijske sastojke boja poput anilina, kao jedinog izvora ugljika i dušika, a proces obezbojenja može se bitno poboljšati dodatkom kosupstrata čime se skraćuje trajanje procesa i znatno smanjuju njegovi troškovi.

3.3. ČIMBENICI KOJI ODREĐUJU UČINKOVITOST BIOTEHNOLOŠKOG POSTUPKA UKLANJANJA AZO BOJILA

Učinkovita biorazgradnja azo bojila ne može se postići tradicionalnim metodama primjenom tehnologije aktivnog mulja. Aktivni mulj uobičajena sastava siromašna je mikrobna zajednica s obzirom na sadržaj mikroorganizama potrebnih za biorazgradnju teško biorazgradivih sastojaka. Tehnološkim razvojem i poboljšanjem bioloških procesa obrade otpadne vode zamjetna pozornost pridaje se istraživanju mikrobne kakvoće aktivnog mulja i ulozi članova mikrobne zajednice u procesu biorazgradnje ksenobiotika. U biorazgradnji teško razgradivih sastojaka izuzetno važno mjesto ima primjena mikroorganizama dobivenih izdvajanjem iz prilagođenog aktivnog mulja ili genetičkim preinakama. Primjenom genetički modificiranih mikroorganizama može se postići visoka učinkovitost biorazgradnje ksenobiotika u sintetskome mediju. Međutim, nakon što se dodaju u aktivni mulj, zbog utjecaja drugih prisutnih sastojaka te nepogodnih čimbenika okoliša, mnogi od njih ne mogu

preživjeti i zadržati se u tom biološkom sustavu za obradu otpadnih voda. Za razliku od genetički modificiranih, oni mikroorganizmi koji se izoliraju putem prilagodbe aktivnog mulja na specifične u njega dodane ksenobiotičke sastojke uspijevaju opstati unutar aktivnog mulja istodobno poboljšavajući biološku aktivnost razgradnje ksenobiotika. U novije vrijeme nalaže se potreba za pronalaskom i razvojem alternativnih metoda, ekonomski isplativih bioloških ili kombiniranih fizikalnih, kemijskih i bioloških metoda za uklanjanje azo bojila iz velikih industrijskih volumena obojenih otpadnih voda. Nedavno su opisani bakterijski sojevi koji pokazuju dobar rast u aerobnim uvjetima, ali zadovoljavajući učinak obezbojenja postignut je tek primjenom anoksičnih ili anaerobnih kultura. Iz dostupne literature vidljivo je da je istraživanje anaerobne mikrobne azo redukcije bilo potaknuto prethodno stečenim saznanjima o produktima metabolizma nastalim redukcijom prehrambenih azo bojila u probavnom sustavu sisavaca. Azo veze se lako reduciraju u anaerobnim uvjetima, pri čemu nastaju aromatski amini, koji se ne mineraliziraju anaerobno već aerobno. Stoga se kombinacija anaerobnih i aerobnih uvjeta smatra najpovoljnijom za mineralizaciju azo spojeva. Osim u submerznom mediju, također se provode istraživanja razgradnje azo bojila utemeljena na metodologiji biosorpcije boje iz otopine na biomasu, kao i biodegradaciji bojila s pomoću mikroorganizama imobiliziranih na nekom čvrstom nosaču. Glavni čimbenici koji utječu na proces biorazgradnje jesu: temperatura, pH, koncentracija kisika, koncentracija mikroorganizama, parcijalni tlak plina, redoks potencijal, hidrauličko vrijeme zadržavanja, dostupnost hraniva, biološka iskoristivost spojeva koji su predmet biorazgradnje, te toksičnost razgradnih produkata nastalih biorazgradnjom. Aromatski amini, koji nastaju kao biorazgradni produkti azo bojila, kancerogeni su, toksični i mogu ugroziti zdravlje ljudi. Osobito postojan sastojak azo bojila jest naftilaminsulfonska kiselina. Posljedično tomu, značajan udio u kemijskoj potrošnji kisika nakon biološke obrade otpadne vode koja sadržava azo bojila otpada na sulfonirane aromatske amine. Radi sprječavanja problema, koje u sustavu biološke obrade otpadnih voda izazivaju sastojci koji toksično djeluju na biomasu, u novije se

vrijeme rabe specijalni biološki senzori koji operateru koji nadzire sustav biološke obrade omogućuju da takav uzrok pravodobno otkrije te izbjegne njegov ulazak u sustav biološke obrade i njegov inhibitorni utjecaj na mikrobnu biomasu. Primjer takvoga biološkog senzora je protočni laboratorijski konični bioreaktor, s kugličnim sinternim nosačima biomase, povezan na cilindričnu komoru koja osigurava recirkulaciju ispitivanog uzorka otpadne vode i njezino dostatno hidrauličko vrijeme zadržavanja u bioreaktoru, kao i detektorima vođenja procesa povezanih s računalom. Uporaba takvoga biološkog senzora svoju primjenu nalazi i u testiranju djeluje li neka azo bojila prisutna u otpadnoj vodi inhibitorno ili toksično na aktivnu biomasu sustava za biološku obradu te vode. Metabolička aktivnost mikrobne zajednice važan je, a ujedno i ograničavajući čimbenik uspješnosti procesa obezbojenja azo bojila. Biorazgradnju teško biorazgradivih spojeva poput azo bojila mogu olakšati i materijali odgovarajućih pora na površini, koji kao nosači omogućavaju stvaranje prostora pogodnih za rast mikroorganizama. Ti materijali mogu biti od kaolina, bentonita, praškastog aktivnog ugljena ili silikagela, a da bi zadovoljili svrhovitost primjene, trebaju imati određeni kapacitet adsorpcije onečistila i hraniva koji zadovoljavaju metaboličke potrebe radnih mikroorganizama osiguravajući njihov intenzivni rast na svojoj površini. Negativan utjecaj teško biorazgradivih spojeva interferira s biološkom aktivnošću osjetljivih mikroorganizama aktivnog mulja koji bivaju isprani iz aktivnog mulja ili ugibaju, što negativno utječe na kvalitetu izlaznog toka obrađene otpadne vode. Budući da je azo redukcija unutarstanični proces, iznimno važan čimbenik je propusnost stanične membrane za bojilo. Mješovite mikrobne kulture učinkovitije uklanjaju boje od pojedinačnih kultura, što se pripisuje sinergističkom odnosu pojedinih članova. Pojedini članovi mješovite mikrobne kulture mogu razgrađivati molekulu bojila s različitih strana ili kao supstrat mogu iskoristiti produkte metabolizma nastalih djelovanjem drugih članova u procesu biorazgradnje. Potrebno je naglasiti i da se sastav mješovite mikrobne zajednice može promijeniti tijekom procesa biorazgradnje, zbog čega je važno kontrolirano vođenje tehnološkog procesa utemeljenog na primjeni mješovitih

kultura. Fiziologija različitih tipova mikroorganizama (heterotrofnih, autotrofnih, aerobnih i anoksičnih) i raznolikost sastava otpadnih voda čimbenici su koji omogućavaju pripravu mješovitih mikrobnih kultura. Učinkovitost procesa uklanjanja azo bojila iz otpadne vode može se pospješiti dodatkom odgovarajućeg kosupstrata, kao dodatnog izvora ugljika, znatno smanjujući cijenu cjelokupnog procesa. Dodatni izvor hraniva potreban je radi opskrbe mikroorganizama aktivnog mulja redukcijskim ekvivalentom potrebnim za razaranje azo veze. Unatoč postojećim rezultatima istraživanja o mikrobnjoj redukciji azo bojila, neodgovorena su još mnoga pitanja o primjeni tog procesa za uklanjanje bojila iz velikih volumena industrijskih otpadnih voda. Poželjna su daljnja istraživanja sinergističkog međudjelovanja i biodegradacijske aktivnosti mješovitih mikrobnih zajednica za razgradnju azo bojila, na što se često gleda kao na veliku nepoznanicu. Nova dostignuća molekularne biologije i analitičke kemije trebala bi omogućiti diferencijaciju na razini stanice koja bi poboljšala mikrobnu selekciju i eksploataciju, a ujedno pridonijela razjašnjenju postojeće nepoznanice što bi moglo bioaugmentaciju učiniti prikladnijom i pouzdanijom za praktičnu primjenu. Očekuje se da će u budućnosti važno mjesto u uklanjanju postojanih sintetskih bojila, primjerice azo bojila, imati tehnologije utemeljene na kombinaciji mikrobioloških, kemijskih i fizikalnih metoda, upravo s ciljem intenziviranja mikrobiološkog potencijala. Za sada ne postoji univerzalna metoda učinkovita za uklanjanje svih bojila iz otpadnih voda. Odgovornost je i izbor svake industrije da odabere onu metodu pročišćavanja koja odgovara upravo njezinu proizvodnom procesu tijekom kojeg nastaje otpadna voda specifične kakvoće. U budućnosti bi trebalo težiti uporabi najprimjerenije metode s obzirom na strukturu bojila, a tome bi moglo pomoći i matematičko modeliranje. Novija istraživanja pokazuju da bi rekombinantni sojevi, dobiveni metodama genetičkog inženjerstva, mogli pridonijeti postizanju većega biodegradacijskog kapaciteta radnih mikroorganizama. Osim navedenoga, mikroorganizmi dobiveni genetičkom modifikacijom moraju zadovoljiti kriterij mogućnosti opstanka i održavanja u zajedništvu s nativnim mikroorganizmima mješovite mikrobne zajednice. Smatra se da bi se uporabom rekombinantnih

mikroorganizama mogla intenzivirati biodegradacijska učinkovitost postojećih tehnologija. Premda postoji niz laboratorijskih istraživanja o biološkom uklanjanju azo bojila čistim kulturama, one ne nalaze značajniju primjenu u sustavima obrade industrijskih otpadnih voda čija kakvoća varira ovisno o tijeku proizvodnog procesa. Daljnji razvoj procesa biološke obrade otpadnih voda sa sadržajem bojila trebao bi se temeljiti na identifikaciji najučinkovitijih mikroorganizama, pripravi mješovitih mikrobnih kultura, skraćivanju vremena procesa i provjeri primjenjivosti metodom bioaugmentacije postojećeg aktivnog mulja, što još nije našlo širu primjenu kad je riječ o biološkoj obradi otpadnih voda sa sadržajem bojila.

Česta uporaba sintetičkih bojila u tekstilnoj industriji ima za posljedicu jako velike količine obojane otpadne vode. Prije ispuštanja otpadnih voda potrebno ju je pročititi i njezinu kvalitetu dovesti do nivoa koji je propisan zakonom. Procesi pročišćavanja nisu jednostavni i zahtijevaju korištenje ranih kemijskih agensa čijom se uporabom voda dodatno zagađuje. Bojila su po strukturi složena te njihovo uklanjanje iz otpadnih voda nije jednostavno. Tretman uklanjanja ovisi o koncentraciji bojila, stupnja čistoće do kojeg želimo dovesti vod na kraju tretmana, opreme i sredstava kojima se raspolaže itd. Uklanjanje sintetičkih bojila se izvodi primjenom fizikalno-kemijskim procesima. To su filtriranje, fotokatalitička oksidacija i dekolorizacija, ozonizacija, mikrobiološka dekompozicija sintetskih bojila, adsorpcija na različitim organskim i neorganskim materijama, koagulacija i flokulacija, elektrokoagulacija i elektrohemijaska dekolorizacija. Sve te metode uzrokuju trošak za opremu i utrošenu energiju tako da industrijama ovo nije povoljna opcija. Povoljna alternativa je pročišćavanje korištenjem dostupnog sredstva za obezbojavanje NaOCl. Otpadna voda pročišćena na taj način zadovoljava kriterije o kvaliteti vode te je tako pročišćenu vodu iz tekstilne industrije dozvoljeno ispustiti u vodoprijemnik. Obezbojavanje simulirane otpadne vode iz tekstilne industrije opterećene sintetskim bojilom „RO 16“ korištenjem razblaženog natrij hipoklorita u mikrореакторским системима pokazala se veoma uspješnom, slično kao sa

bojilom „AB 111“. Obezbojavanje vode s bojilom BY 28 nije pokazalo neki učinak, a razlog je razlika u kemijskim reakcijama. odnosno u različitim tipovima bojila. Anionsko azo bojilo „RO 16“ moguće je obezbojiti ovim putem, dok se kemijske reakcije s antrakinonskim bojilom „AB 111“ i kationskim azometilenskim bojilom „BY 28“ ne odvijaju s tako velikim uspjehom u mikroreaktorskim sustavima korištenjem veoma razblaženih otopina NaOCl. Za obezbojavanje ovih dvaju bojila potrebno je koristiti hipoklorit većih koncentracija kako bi se postigao zadovoljavajući stupanj obezbojavanja, što bi za posljedicu imalo dodatno zagađenje otpadne vode neizreagiranim količinama hipoklorita i ovakva voda ne bi ispunjavala postavljene zahtjeve za kvalitetu vode i ne bi se mogla ispustiti u vodoprijemnik. Stoga je korištenje mikroreaktorskih sustava neopravdano u slučaju uklanjanja bojila AB 111 i BY 28 u mikroreaktorskom sustavu. [3]

4. TEŠKI METALI U OTPADNIM VODAMA TEKSTILNE INDUSTRIJE

Teški metali (arsen, olovo, bakar, živa) u otpadnim vodama tekstilne industrije čine velik problem za okoliš, a kad se nalaze na tekstilnim materijalima, iskazuju potencijalnu opasnost po ljudsko zdravlje. U tekstilnoj industriji vrlo se često koriste kao oksidansi, bojila, te sredstva za poboljšanje postojanosti. S obzirom na to da su toksični učinci teških metala na ljudsko zdravlje danas veoma poznati, važno je kontrolirati njihovu prisutnost tijekom proizvodnje i prerade tekstilnih materijala. Metali se u atmosferi zadržavaju od nekoliko dana do nekoliko tjedana, u vodi mjesecima i godinama, u Zemljinoj kori stotinama godina, u oceanima na tisuće godina, a u morskim sedimentima i do 108 godina. Teški su metali vrlo toksični jer su u obliku iona ili u obliku spojeva topivi u vodi te se tako vrlo lako apsorbiraju u živim organizmima. Nakon apsorpcije, ti se metali mogu vezati na vitalne stanične komponente poput strukturnih proteina i enzima te tako ometati njihov rad. Neki od tih metala mogu izazvati u ljudima ozbiljne fiziološke i zdravstvene posljedice, čak i kada su prisutni u vrlo malim količinama. U vodama se jako brzo razrjeđuju i talože kao topljivi karbonati, sulfati ili sulfidi na dnu vodenih površina. Pojava raznih oblika alergija pobuđuje sumnju da su metali i ostala zagađivala jedan od uzroka njihova pojava. Izvori metalnih iona u tekstilnoj industriji su različiti. Najčešće se susreću na tekstilnom materijalu željezo, bakar, mangan, kobalt, cink, arsen, nikal, krom. Čovjek je u neprekidnom kontaktu s tekstilom te su iz tog razloga doneseni posebni propisi o dopuštenim koncentracijama metalnih iona na odjeći koji određuju maksimalnu dopuštenu količinu pojedinim metalana tekstilnim materijalima. Öko-Tex Standard 100 je kratica za „Međunarodno udruženje za istraživanje i ispitivanje na području tekstilne ekologije“. Udruženje su 1992. godine osnovali Austrijski tekstilni istraživački institut i njemački Istraživački institut Hohenstein. Svrha udruživanja bila je stvaranje jezgre međunarodne organizacije za razvoj i objedinjavanje kriterija ekološke pouzdanosti tekstilija i metoda ispitivanja, kako bi se dobila što objektivnija

ekološka oznaka provjerljive vjerodostojnosti. Utvrdili su relevantne karakteristike i maksimalne dozvoljene količine štetnih tvari u okviru tehničke dokumentacije ekološke oznake. Taj se standard primjenjuje za tekstilne i kožne proizvode svih stupnjeva prerade. Primjenom propisanih metoda ispituju se specificirane karakteristike na tekstilu, odnosno na tekstilnim proizvodima pa, ukoliko su ispunjeni traženi zahtjevi, na tekstil se stavlja oznaka „Pouzdana tekstilija – štetne tvari ispitane prema Öko-Tex Standardu 100“. [4,5]

5. PROČIŠĆAVANJE OBOJENIH OTPADNIH VODA

Otpadne vode tekstilne industrije razlikuju se po količini i sastavu otpadnih tvari, ovisno o vrsti tekstilne sirovine i načinu obrade. Često su intenzivno obojene, alkalne, sadrže organske tvari (visoka vrijednost BPK₅ i KPK) teške metale, znatne količine masnoća i deterđentata. Odluka o načinu efikasnog, ekološkog i ekonomski isplativog pročišćavanja otpadnih voda donosi se nakon kvantitativne analize otpadnih voda i nakon pročišćavanja vode na pilot-postrojenju ili poluindustrijskom postrojenju. Mehaničkim pročišćavanjem uklanja se manji dio onečišćenja, dok veći dio ostaje u otpadnim vodama i uklanja se biološkim ili fizikalno-kemijskim pročišćavanjem. U primjeni su fizikalne, kemijske, fizikalno-kemijske i biološke metode za pročišćavanje otpadnih voda. Njihova učinkovitost i izbor ovisi o vrsti onečišćenja. U Hrvatskoj se pročišćava manje od ¼ ukupne količine otpadnih voda. [6]

5.1. ANALIZA OTPADNIH VODA

Prema Zakonu o vodama (članak 60.) donosi se Pravilnik o vrijednostima emisija tehnoloških otpadnih voda prije njihova ispuštanja u javnu odvodnju. Analiza vode temelji se na uzorcima uzetim u pravilnim vremenskim razmacima u određenom razdoblju. Materijal opreme za uzorkovanje treba biti od inertnog materijala koji neće utjecati na rezultat analize. Važno je odabrati mjesto koje će dati reprezentativni uzorak otpadne vode. Točka uzorkovanja treba biti na 1/3 dubine istjecanja otpadnih voda ispod razine vode. Slučajni uzorak je uzorak gdje se cijeli volumen uzorka uzima istodobno. Slučajni uzorci služe za određivanje sastava otpadne vode u određenom vremenu. Kompozitni uzorak priprema se miješanjem određenog broja slučajnih uzoraka ili uzimanjem neprekidnih frakcija otpadnog toka. Postoje dva tipa kompozitnog uzorka, uzorci ovisni o vremenu i uzorci ovisni o protoku. Nakon uzorkovanja, uzorak se hladi na temperaturi od 0 °C do 4 °C i drži na tamnom mjestu te se u što kraćem mogućem roku donosi u laboratorij. Ukoliko je potrebna duža postojanost, uzorci se mogu čuvati pri -18 °C. [7]

Tablica 2. Najčešći parametri analize otpadnih voda tekstilne industrije

Parametar analize	Norma	Jedinice	Granične vrijednosti za industriju oplemenjivanja tekstila
Izgled / boja	HRN EN ISO 7887:2001		bistra / bez boje
Temperatura	Standardne metode	°C	30
Vodljivost	HRN EN 27888	mS/cm	Nije propisano normom
pH vrijednost	HRN ISO 10523:1998		6,5 – 9,0
Isparni ostatak	HRN ISO 3696	mg/l	
Ukupni fosfor	HACH metoda 8190	mg/l P	1,0
KPK	HRN ISO 6060:2003	mg O ₂ / l	200
BPK5	HRN EN 1899-2:2004	mg O ₂ / l	30
TOC	HRN ISO 8245	mg C/l	60
AOX	HRN EN 1485:2002	mg Cl / l	0,5

5.2. MEHANIČKA METODA – PRIMARNA

Služi za otklanjanje komadnih, krutih, netopivih tvari, što treba spriječiti oštećenja i začepljenja sustava, a za to se koriste rešetke i mreže. Uklanja se manji dio onečišćenja – krupni otpad, brzo taložive krutine, ulja, masti, dok veći dio onečišćenja ostaje u otpadnim vodama (organske i anorganske krutine u otopljenom ili koloidnom stanju, hranjive soli, pesticidi, deterdženti, otrovne i radioaktivne tvari). [8]



Slika 3. Mehanički pročištač u pogonu

5.3. BIOLOŠKA METODA - SEKUNDARNA

Biološko pročišćavanje uvijek je sekundarna obrada, dakle uvijek joj prethodi mehanička i eventualno kemijska obrada. Biološka obrada je oponašanje procesa samo pročišćavanja koji savršeno funkcioniraju u prirodi. Obuhvaća razgradnju organskih otpadnih tvari pomoću mikroorganizama i njihovo prevođenje u biomasu ili plinove. [8]



Slika 4: Biološki pročištač u pogonu

6. METODE PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA

U primjeni su fizikalne, kemijske, fizikalno - kemijske i biološke metode za pročišćavanje otpadnih voda. Njihova učinkovitost i izbor ovisi o vrsti onečišćenja. U Hrvatskoj se pročišćava manje od ¼ ukupne količine otpadnih voda.

Tablica 3: Postupci obrade vode

Fizikalni postupci	Kemijski postupci	Fizikalno-kemijski postupci	Biološki postupci
Taloženje Filtracija Termička obrada Adsorpcija Smrzavanje	Neutralizacija Ionska izmjena Oksidacija Redukcija Katalitička razgradnja	Koagulacija/flokulacija Aeracija Filtracija aktivnim ugljenom Obrada pjenom Ekstrakcija Osmoza Elektroliza	Razgradnja s aktivnim muljem Biološki filtri ili prokapnici Pročišćavanje u lagunama

6.1. FIZIKALNI POSTUPCI

6.1.1. TALOŽENJE

Stvaranje taloga u otopini, koje može nastati kemijskom reakcijom, promjenom pH-vrijednosti otopine ili prekoračenjem vrijednosti produkta topljivosti, naziva se i precipitacijom. Najčešće se talog stvara kemijskom reakcijom u otopini, u kojoj od dviju ili više otopljenih tvari nastaje barem jedna koja je u otapalu netopljiva pa se iz njega istaloži na dnu reakcijske posude. Taloženje pripada grupi sedimentacijskih procesa – procesa separacije čvrste i tečne faze pod utjecajem gravitacije. Taloženje je jedna od najčešće korišćenih operacija u postupcima obrade otpadnih voda. Uređaji u kojima se odvijaju taloženja nazivaju se taložnici. Taloženjem se uklanja pijesak i zrnasti materijal, suspendirani materijal u primarnim taložnicima, te biomasa nastala tijekom biološke obrade otpadnih voda. U sekundarnim se taložnicima uklanja kemijski talog koji nastaje procesom koagulacije i koncentracija otpadnog mulja u zgušnjivačima. Primarni cilj taloženja je dobivanje bistrog efluenta, sa što nižim sadržajem suspendiranih materija. U tom slučaju je također značajno i da dobiveni mulj bude što koncentriraniji. [9]

6.1.2. ADSORPCIJA

Adsorpcija je kemijsko ili fizičko vezanje molekula plina, tekućine ili otopljenih krutina za površinu. Također je i proces nakupljanja, odnosno koncentriranja neke tvari uz površinu adsorbensa, a posljedica je djelovanja privlačnih sila između čvrste površine i molekula u plinu odnosno otopini. Obrada vode adsorpcijom primjenjuje se za uklanjanje različitih organskih onečišćivala, posebice postojećih, toksičnih i biološki nerazgradivih, kao i za uklanjanje tvari nepoželjnog mirisa i boje. Može se primjenjivati u trećem stupnju pročišćavanja za uklanjanje malih koncentracija onečišćivala zaostalih

nakon biološke obrade u drugom stupnju. Adsorpcija se sve češće primjenjuje i u prvom stupnju obrade industrijskih voda, čime se uklanjaju otopljene organske tvari. Uzrok adsorpciji su privlačne sile između čvrste površine i tvari otopljenih u vodi, koje dolaze u kontakt s čvrstom površinom.

Postoji više vrsta adsorpcije, ovisno o privlačnim silama, kojima se adsorbat (tvar koja se adsorbira) veže na adsorbens. To su:

1. Kemisorpcija,
2. Ionska (elektrostatska) adsorpcija,
3. fizikalna adsorpcija.

Kemisorpcija – molekule se na površinu adsorbensa vežu kovalentnim vezama, oslobađa se dosta topline i ravnoteža se razmjerno sporo ostiže.

Ionska adsorpcija (elektrostatska) – nastaju ionske veze između adsorbata i adsorbenda i oslobađa se manja količina topline.

Fizikalna adsorpcija – djeluju Van der Waalsove sile, adsorpcijska se ravnoteža postiže brzo uz oslobađanje male količine topline.

U realnim sustavima javljaju se elementi svih triju vrsta adsorpcije, pri čemu jedna više ili manje prevladava u odnosu na druge. Količina adsorbirane tvari na površini adsorbensa ovisi o specifičnim svojstvima površine adsorbensa, svojstvima molekula koje se adsorbiraju, koncentraciji otopine (odnosno tlaku plina) i o temperaturi. Kao adsorbensi se koriste tvari, koje imaju veliku specifičnu odnosno aktivnu površinu (npr. Aktivni ugljen, silikagel, zeoliti i sl.) Pri kontaktu otopine s adsorbensom, molekule otopljene tvari prelaze iz

tekućine na površinu adsorbensa sve dok se u sustavu ne uspostavi ravnotežno stanje. Ovisnost ravnotežne količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa o koncentraciji pri konstantnoj temperaturi prikazuje se grafički ili u obliku jednadžbe, a naziva se adsorpcijska izoterma. Predloženo je mnogo empirijskih i teorijskih izraza za adsorpcijske izoterme, od kojih nijedna ne definira na zadovoljavajući način sve slučajeve adsorpcije. Freundlichova i Langmuirova adsorpcijska izoterma dobro opisuju adsorpciju otopljene tvari na čvrsti adsorbens. [10]

Čimbenici koji utječu na proces adsorpcije:

Utjecaj vremena: $q = f(t)$

Adsorpcija je relativno spor proces i često je opisan sporim prijenosom mase iz kapljevine na čvrstu fazu. Dulje kontaktno vrijeme znači bolja adsorpcija.

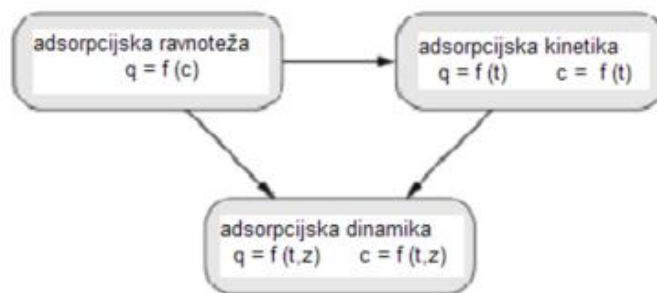
Površina i struktura pora adsorbensa: $q = f(z)$

Budući da se proces adsorpcije temelji na koncentriranju tvari iz otopine na površini adsorbensa, aktivna površina je jedan od glavnih čimbenika koji utječu na adsorpcijski kapacitet adsorbensa. Općenito je adsorpcijski kapacitet čvrstih adsorbensa proporcionalan njihovoj specifičnoj površini – adsorpcija tvari raste s povećanjem površine.

Utjecaj temperature i koncentracije: $q = f(c, T)$

Adsorpcijska ravnoteža opisuje ovisnost koncentracije adsorbata i temperature. Zbog jednostavnosti, ravnoteža se prikazuje pri konstantnoj temperaturi te opisuje pomoću izoterme: $T = \text{konst.}; q = f(c)$

Adsorpcijska ravnoteža je osnova svakog procesa adsorpcije. Poznavanje te ravnoteže uvjet je za korištenje kinetičkih i dinamičkih modela adsorpcije.



Slika 5: Shema adsorpcijske ravnoteže

6.2. KEMIJSKI POSTUPCI

6.2.1. NEUTRALIZACIJA

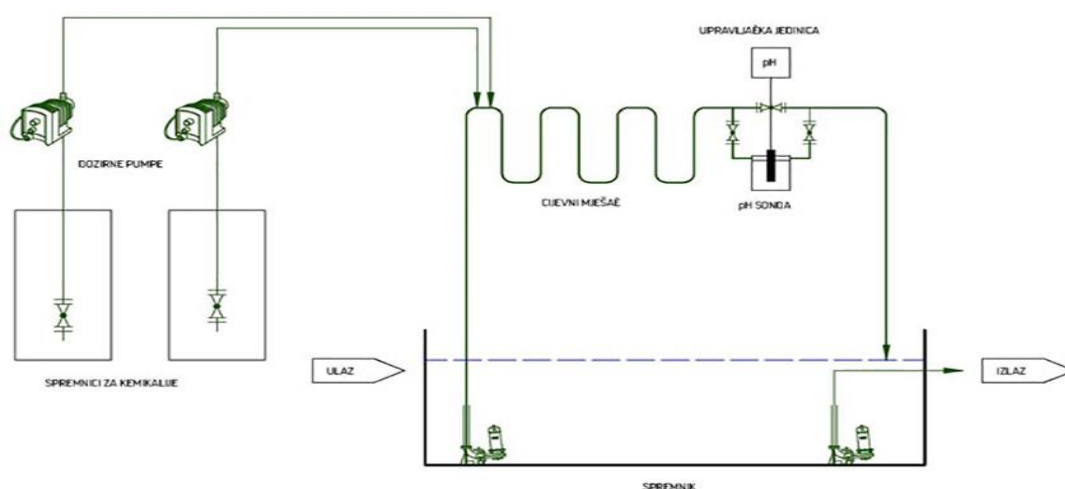
Neutralizacija se odnosi na neutralizaciju otpadnih voda, odnosno na njezinu pH vrijednost. Primjenjuje se na otpadne vode iz industrijskih postrojenja, koje su nakon korištenja u industrijske svrhe različitih pH vrijednosti te su onečišćene teškim metalima. Takvim vodama pH vrijednost jako varira pa neke mogu biti vrlo bazične dok su druge izrazito kisele, ovisno u koju svrhu su se koristile u industriji. Svrha je neutralna pH vrijednost otpadnih voda. Neutralizacija predstavlja kemijski postupak pročišćavanja vode. Podrazumijeva uklanjanje kiselina i baza te dovođenje pH vrijednosti između 6,5 do 7,5 pH, odnosno neutralnu vrijednost. Postiže se dodavanjem kemikalija odnosno reagensa u otpadne vode. Izbor reagensa ovisi o načinu neutralizacije i procesu pročišćavanja. Za kisele otpadne vode najčešće se primjenjuje lužina natrijev hidroksid (NaOH), a za bazične otpadne vode kiselina klorovodik (HCl). Neutralizacija je primaran postupak nakon kojeg se provode drugi oblici pročišćavanja otpadnih voda.



Slika 6: Primjer neutralizacije

Postupak neutralizacije podrazumijeva uvođenje točno određenih količina sredstava za neutralizaciju u spremnik s otpadnom vodom. Točno određena količina sredstava podrazumijeva da je prethodno izmjerena pH vrijednost te ispitan sastav i stanje otpadne vode koja je u zapremnini spremna za neutralizaciju. Stanje se odnosi na homogeniziranost otpadne vode koja je nužna prije postupka neutralizacije. Još jedno važno svojstvo koje se mora osigurati pri procesu neutralizacije je neprestano miješanje vode jer se postupak provodi u spremniku, dakle, u jednoj količini otpadne vode, a ne pri njezinom protoku. Spremnik se može nazvati neutralizator jer kad se jedna količina vode neutralizira, ona izlazi iz sustava na daljnje pročišćavanje, a nova količina otpadne vode ulazi u spremnik te se s njom postupak ponavlja. Cijeli ciklus ima cilj dovođenja različitih pH vrijednosti otpadnih voda u neutralnu vrijednost. U praksi se takav proces odvija u sklopu sustava koji obavljaju neutralizaciju industrijskih otpadnih voda. Sustav se sastoji od nekoliko komponenti. Pojednostavljeno ga čine spremnik, cijevni mješač, pH sonda, kontrolna jedinica te dozirne pumpe i spremnici s kemikalijama. Spremnik je poput kade u koju dolazi otpadna voda koju je potrebno pročistiti. Cijevni mješač glavni je dio cijelog procesa jer omogućuje miješanje tekućina različitih

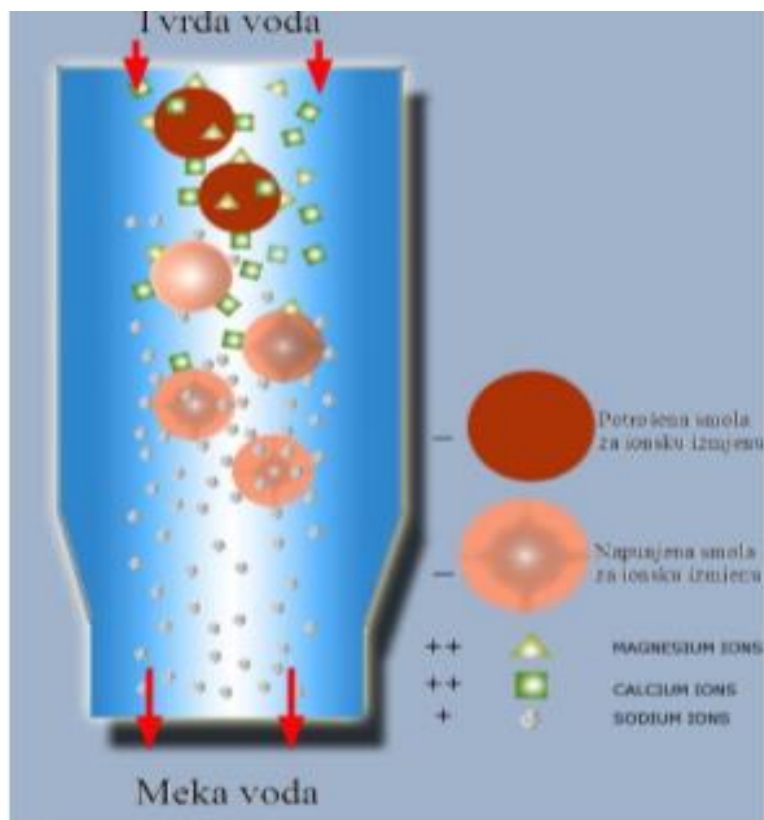
svojstava, posebno ako se radi o različitim gustoćama, viskoznostima ili pH vrijednostima tih tekućina. Miješanje je moguće jer je statički mješač izveden kao valovite ploče koje osiguravaju miješanje u svim smjerovima u prostoru. Tu se nalaze jedna ili više sondi koje kontroliraju pH vrijednosti pa te podatke šalju kontrolnoj odnosno upravljačkoj jedinici. Na osnovu toga dozirne pumpe reguliraju količine potrebnih kemikalija za neutralizaciju. Uz cijevni mješač nalazi se i kontrolni mjerač protoka koji također izmjerene podatke šalje kontrolnoj jedinici. Ovako djelomično pročišćena voda pod utjecajem gravitacije odlazi na dodatnu obradu, a mulj i sedimentne tvari ostaju izdvojene na flotacijskoj jedinici. Pojednostavljeno rečeno, to je uređaj za ispiranje. Prednosti korištenja procesa neutralizacije i mješača su ušteda troškova te zaštita okoliša kao posljedica smanjene emisije štetnih spojeva. [11]



Slika 7: Postupak neutralizacije

6.2.2. IONSKA IZMJENA

Ionska izmjena je postupak koji uključuje upotrebu ionskih izmjenjivača koji mogu vezati ione iz otopine, a otpuštati jednaku količinu vlastitih iona. Ionski izmjenjivači su uglavnom visokopolimerni spojevi (postoje i mineralni). Ionska izmjena je postupak pri kojem se koristi sposobnost određenih tvari da ione iz vlastite molekule zamijene za ione iz kapljevine. Ionski izmjenjivači su netopive visokomolekularne tvari (ionske smole), s pozitivnim ili negativnim nabojem, koje ione izmjenjuju bez vidljivih fizičkih promjena. Prema kemijskom sastavu ionski izmjenjivači mogu biti anorganski ili organski, te prirodni ili sintetski. S obzirom na ulogu, dijele se na kationske ili anionske ionske izmjenjivače. Vanjski oblik ionske smole je različit pa mogu biti u obliku cijevi, kuglica, vlakana ili membrane. Različiti zahtjevi pročišćavanja otpadne vode primjenom ionske izmjene pri uklanjanju neželjenih iona iz vode mogu se postići primjenom samo jedne vrste ionske smole ili kombinacijom više njih. Upotrebljavaju se za prečišćavanje različitih otopina, lijekova, omekšavanje ili demineraliziranje vode i drugo. Prirodni anorganski alumosilikatni izmjenjivači su gline (npr. montmorilonit) i zeoliti (npr. analcit, kabazit), a sintetski gel permutiti (za omekšavanje vode). Prirodni organski izmjenjivači su npr. ugljen i celuloza, koja je hidrofilne i porozne naravi, pa je izmjena iona brza. Ona može biti neobrađena ili obrađena uvođenjem izmjenjivačkih skupina. U modernoj laboratorijskoj praksi prirodni ionski izmjenjivači zamijenjeni su sintetskim produktima, ionskim smolama koje datiraju negdje od polovice 20. stoljeća. Važni su i sintetski gel-izmjenjivači dobiveni iz poprečno vezanog dekstrana (Sephadex) ili poliakrilamida (Bio-Gel). To su i molekularna sita. Svi navedeni ionsko-izmjenjivački materijali netopljivi su u vodi, ali mogu izmjenjivati vlastite pokretljive protuione s ionima iz okolnog medija, npr. iz morske vode koja sadrži oko 0,7 mol/dm³ elektrolita. [12]

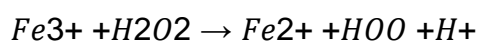
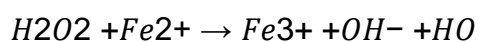


Slika 8: Shema ionske izmjene

6.2.3. FENTONOV PROCES

Najpoznatiji napredni oksidacijski proces je Fentonov proces koji se zasniva na oksidaciji Fenton reagensom (oksidativna mješavina vodikovog peroksida i Fe^{2+} soli kao katalizatora). Prvi put ju je zabilježio H.J.H. Fenton i opisao kao izvanredno jako oksidacijsko sredstvo koje se u velikom broju kemijskih reakcija i sinteza pokazalo kao korisno. Jako oksidirajuće svojstvo se bazira na posredničkom spajanju OH-radikala sa npr. organskim spojevima.

Princip djelovanja Fenton procesa je prikazan sljedećim jednažbama:

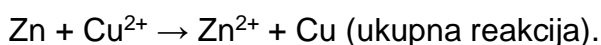
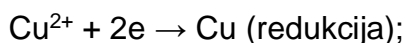
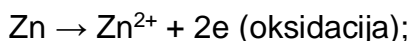


Željezo (Fe^{2+}) oksidira sa vodonik peroksidom u Fe^{3+} , formirajući u procesu hidroksilni radikal i hidroksidni jon. Fe^{3+} se redukuje nazad u Fe^{2+} , formirajući hidrogenperoksilni radikal i proton. Razgradnja organskih molekula odvija se prema vrlo složenom mehanizmu koji uključuje oksidaciju hidroksilnim radikalima, direktnu oksidaciju vodikovim peroksidom i oksidaciju s drugim radikalima te međusobne reakcije između organskih radikala. U osnovi se kombinira biološki proces pročišćavanja otpadnih voda s filtracijom vode kroz membrane, kao mehanički proces odvajanja krute od tečne faze. Osnove biološkog prečišćavanja, dimenzioniranje bioaeracionih bazena, uz eventualno uključivanje i dimenzioniranje anoksičnih i anaerobnih zona za uklanjanje nutrijenata, provodi se slično kao i kod dimenzioniranja konvencionalnih bioaeracionih bazena s aktivnim muljem, s razlikom u koncentraciji suhe mase mulja i vremenom zadržavanja mulja u sistemu. Analiza rada MBR uređaja praćena je putem obrade i utvrđivanja parametara kvaliteta influenta i efluenta MBR postrojenja i kroz podatke o radu membrana. Dobiveni rezultati su analizirani i poređeni s literaturnim podacima i iskustvima na drugim MBR uređajima, osobito po pitanju troškova pogona i sl. Iz uzoraka za ispitivanje parametara kvaliteta rada MBR uređaja i efekata prečišćavanja, redovno se ispituje 19 parametara: pH, elektrovodljivost, ukupne rastvorene materije, mutnoća, boja, suspendovane materije, HPK, BPK5, Ukupni N, TKN, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, TP, $\text{PO}_4\text{-P}$, koncentracija mulja (MLSS) u bioaeracionim bazenima. Po potrebi se rade analize sadržaja teških metala, sulfidi, sulfati, hloridi, analiza ukupnih suspendiranih materija u mješavini aktivnog mulja, kao i koncentracija volatilnih materija u aktivnom mulju, u oba bazena. [13]

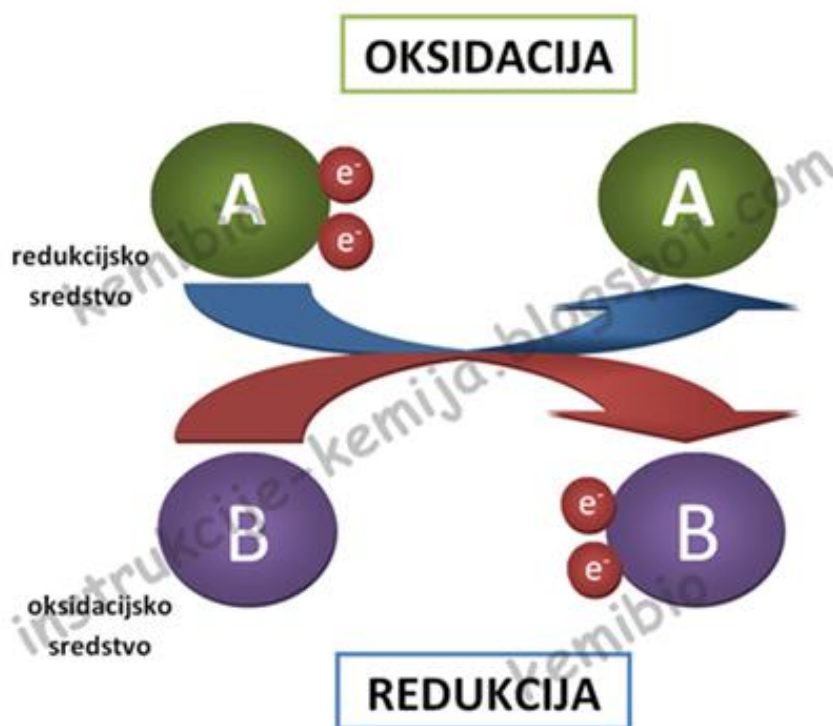
6.2.4. OKSIDACIJA I REDUKCIJA

Oksidacija i redukcija, kemijske reakcije pri kojima tvar koja se oksidira otpušta elektrone, a tvar koja se reducira prima elektrone. U kemijskom smislu, oksidacijom se naziva otpuštanje, a redukcijom primanje negativnoga električnoga naboja, što se ostvaruje prijelazom valentnih elektrona s atoma,

iona ili molekule jedne tvari (oksidacija) na atom, ion ili molekulu druge tvari (redukcija), bilo izravno, bilo na elektrodama galvanskoga članka ili elektrolitske ćelije. Prema tome, kisik i vodik ne moraju uopće biti sudionici tih reakcija. Kako u prirodi nema slobodnih elektrona, te su dvije reakcije nužno povezane i uvijek se zbivaju istodobno, npr.:



Tvar koja otpušta elektrone i pritom se oksidira naziva se *reducens*, jer svojim otpuštenim elektronima istodobno reducira drugu tvar. Obrnuto, tvar koja prima elektrone i pritom se reducira naziva se *oksidans*, jer istodobno omogućuje oksidaciju tvari od koje prima elektrone. Zato se govori o *oksidoredukciji* ili o *redukcijско-oksidacijskoj reakciji (redoks-reakciji)*. Redoks-reakcije ubrajaju se među najvažnije i najčešće kemijske reakcije, zbivaju se tijekom mnogih prirodnih (fotosinteza, disanje, izmjena tvari, gorenje, korozija) i industrijskih proizvodnih procesa (konverzija amonijaka u dušičnu kiselinu, hidrogenacija masnih ulja, proizvodnja nitrobenzena, anilina, organskih boja, metala iz oksidnih i sulfidnih ruda). [14]



Slika 9: Shema oksidacije i redukcije

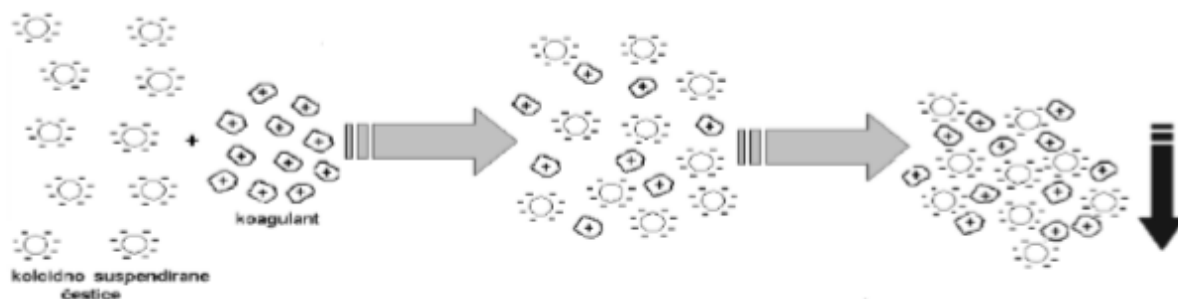
6.3. FIZIKALNO–KEMIJSKI POSTUPCI PROČIŠĆAVANJA OTPADNE VODE

Dodavanjem kemijskih aditiva, poput koagulanta, flokulanta i organskih polimera, možemo ukloniti suspendirane i koloidne čestice te dobiti bistru pročišćenu otpadnu vodu. Proces fizikalno kemijske obrade odvija se uz optimalne uvjete pH i miješanja. Nakon obrade i pročišćavanja otpadnih voda dobiva se otpadni mulj koji se dehidrira u filter-vrećama i zbrinjava. [15]

6.3.1. KOAGULACIJA I FLOKULACIJA

Proces koagulacije i flokulacije primjenjuje se radi uklanjanja koloidnih čestica iz vode koje karakteriziraju vrlo male dimenzije (1×10^{-6} m) i negativni

naboj koji uzrokuje njihovu dugotrajnu stabilnost u koloidnim suspenzijama, odnosno, sprječava taloženje istih. Proces koagulacije i flokulacije temelji se na doziranju određenih kemijskih tvari, tzv. koagulanata, koji uzrokuju destabilizaciju, agregaciju i međusobno povezivanje koloidnih čestica, što uzrokuje njihovo taloženje pod utjecajem gravitacije. Navedeni proces sastoji se od: koagulacije koja podrazumijeva neutralizaciju negativnog naboja koloidnih čestica, odnosno njihovu destabilizaciju, te flokulacije koja podrazumijeva agregaciju, međusobno povezivanje i taloženje koloidnih čestica. Vrijeme potrebno za flokulaciju vode ovisi o kvaliteti vode, sadržaju koloidnih čestica, temperaturi, pH vrijednosti i samoj količini dodanog sredstva za flokulaciju. Uklanjanje koloidnih čestica iz vode je otežano zbog malih dimenzija čestica i njihovog međusobnog odbijanja uslijed električne nabijenosti negativnim nabojima. [16]



Slika 10: Prikaz procesa koagulacije i flokulacije

6.3.2. AERACIJA

Aeracija otpadnih voda odvija se u komorama koje se nazivaju Bio reaktori. To je ubrzanje procesa oksidacije organskog otpada ubacivanjem u otpadnu vodu velike količine zraka u obliku mikro mjehurića pomoću niskotlačnih kompresora i odgovarajućih difuznih membrana s odgovarajućom

elektronikom za vođenje procesa aeracije. Kratkotrajnom aeracijom otpadne vode prije obrade povećava se efikasnost operacija i procesa koji slijede. Tako se može povećati efikasnost biološke oksidacije i taloženja.

Prethodna aeracija je posebno korisna kada u otpadnoj vodi postoji deficit kisika ili je prisutan visok sadržaj sulfida u njoj. Uklanjanje grubog materijala iz otpadne vode kontrolira se brzinom proticanja vode kroz komoru za uklanjanje inertnog materijala. Brzina proticanja vode se u ovim komorama regulira uvođenjem zraka kojim se izaziva spiralno kretanje fluida. Ovim se istaloženi materijal transportira po podu komore do specijalnih udubljenja iz kojih se dalje eliminira. [17]



Slika 11: Linearni niskotlačni kompresori - aeratori za finu, dodatnu aeraciju

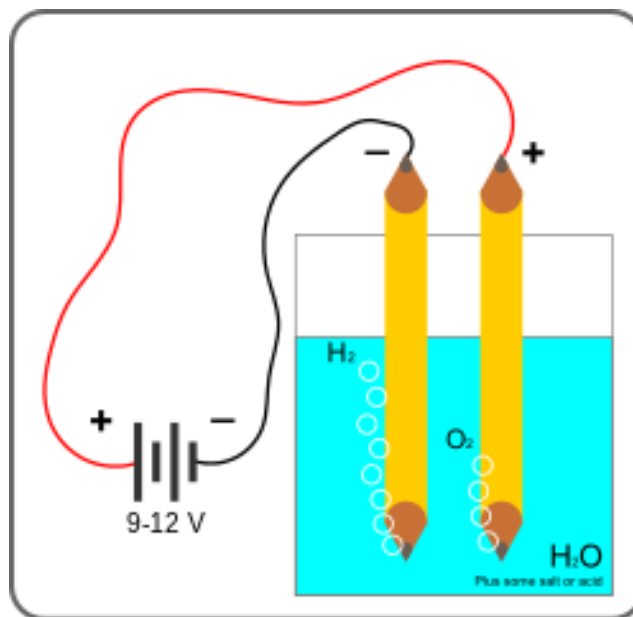
6.3.3 FILTRACIJA AKTIVNIM UGLJENOM

Aktivni ugljen je porozni materijal s vrlo velikom unutarnjom površinom. Proizvodi se fizikalno-kemijskom postupkom aktiviranja, djelovanjem vodene pare i ugljikovog dioksida CO_2 na visokim temperaturama. Aktivni ugljen, koji se koristi za adsorpciju, može biti u obliku praha ili u obliku granula. Granulirani aktivni ugljen ima veći učinak adsorpcije, a njegova veća cijena može biti

umanjena boljom učinkovitosti. Aktivni se ugljen može koristiti za adsorpciju posebnih organskih, prirodnih i sintetskih molekula, ali i određenih anorganskih tvari. Učinkovitost adsorpcije ovisi o nizu čimbenika, od kojih su najvažniji: kakvoća i granulacija adsorbensa, kakvoća i količina početnog uzorka, predtretmanu uzorka, vremenu adsorpcije, pH vrijednosti uzorka, te svojstvima kemijske tvari koja se adsorbira. [18]

6.3.4. ELEKTROLIZA

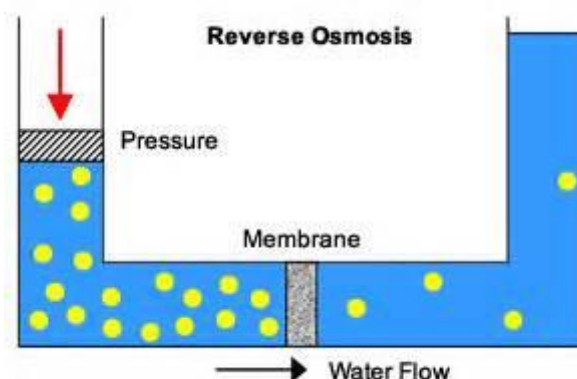
Elektrokemijski postupak kojim se voda razlaže na vodik uslijed djelovanja vanjskog izvora napona zbog kojeg električna struja prolazi kroz vodu naziva se elektrolizom. Električni izvor spojen je na dvije elektrode ili dvije ploče koje se nalaze u vodi. Voda se razlaže na vodik i kisik. Elektroliza se provodi u električnoj ćeliji koja se sastoji od dvije inertne elektrode uronjene u vodi koje služe kao anoda i katoda u procesu elektrolize. Elektroliza počinje primjenom vanjskog izvora napona između elektroda u prisutnosti elektrolita ili dovođenjem velike količine napona. Vodik će se pojaviti na katodi – negativno nabijenoj elektrodi, uslijed redukcije, a kisik će se pojaviti na anodi – pozitivno nabijenoj elektrodi uslijed procesa oksidacije. Razvijanje plinova uzrokuje nastanak mjehurića koji se mogu vidjeti oko obje elektrode.



Slika 12: Prikaz elektrolize vode

6.3.5. OSMOZA

Osmoza otpadne vode je skoro savršen proces filtriranja vode. Omogućuje uklanjanje i odstranjivanje najsitnijih čestica iz vode. Koristi se za prečišćavanje vode i odstranjivanje neorganskih minerala, soli i ostalih nečistoća u cilju poboljšanja izgleda, okusa i ostalih svojstava vode. Nakon poznatih načina prečišćavanja vode industrijskom filtracijom (gradski vodovod i tvornice), prokuhavanjem i kloriranjem, došlo se do tehnički skoro savršenog načina filtracije vode koji gotovo od svake zagađene voda može načiniti zdravu vodu. U ovom procesu se koristi polupropusna membrana koja propušta tekućinu koja se pročišćava, istovremeno odbacujući ostale sastojke. [19]



Slika 13: Primjer osmoze

6.3.6. EKSTRAKCIJA

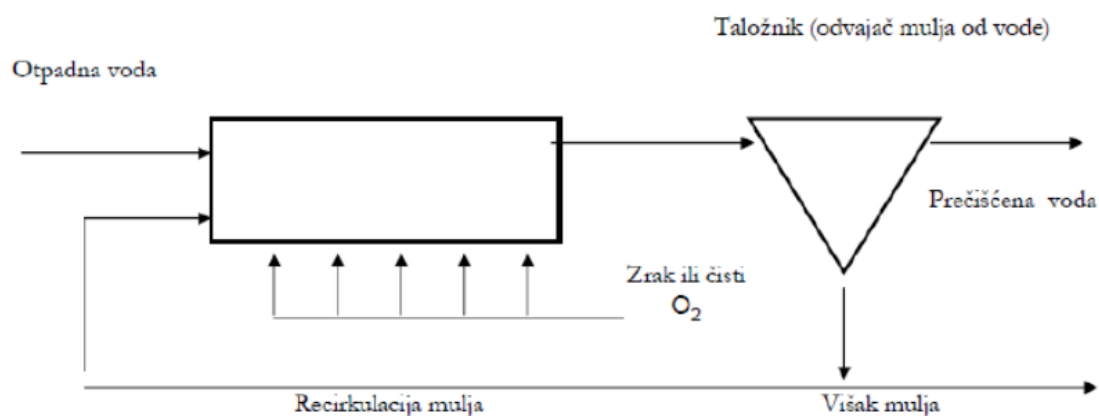
Ekstrakcija je ravnotežno odvajanje jedne sastavnice ili više njih iz krute ili kapljevite smjese, s pomoću drugoga otapala (ekstraktant), koje se s otapalom ishodišne smjese ne miješa ili se ograničeno miješa, a ostale sastavnice nisu topljive ili su manje topljive u njemu. Intenzivnim miješanjem ishodišne smjese i drugoga otapala preko što veće razdjelne površine i što dulje vrijeme, te uzastopnim ponavljanjem postupka s manjim količinama drugoga otapala, pospješuje se otapanje i povećava količina ključne sastavnice u otapalu. Ekstrakcijom se ne dobiva čista sastavnica, nego dvije nove smjese, tj. otopina iz koje se sastavnica odvaja (rafinat) i otopina obogaćena sastavnicom koja se odvaja (ekstrakt). Postupak može biti kontinuiran ili diskontinuiran, a ovisno o kretanju ishodišne smjese i otapala, istosmjern ili protusmjern. [20]

6.4. BIOLOŠKI POSTUPCI

6.4.1. RAZGRADNJA AKTIVNIM MULJEM

Anaerobni postupak za uklanjanje organskih (heterotrofnih) sastojaka iz otpadne vode ili mulja jest razgradnja aktivnim uljem. To su biološki postupci u kojima se pomoću mikroorganizama, bez prisustva kisika, otopljeni sastojci i netopljive čestice organskog podrijetla iz otpadne vode ili mulja prevode u plin –

bioplin, koji čine metan (CH_4) i ugljik(IV)-oksid (CO_2). Pri tome nastaje mala količina biomase anaerobnog mulja. Ako su u otpadnoj vodi ili mulju kao supstratu za anaerobni proces prisutni sastojci sa sumporom i/ili nitratom, u nastalom plinu može biti sumporovodik, odnosno dušik. Također, u plinu može biti prisutan i vodik, koji nastaje kao menuprodukt, a koriste ga mikroorganizmi za redukcijske procese koji se odvijaju tijekom anaerobne razgradnje. Dušik, vodik i sumporovodik mogu činiti 10-20% volumnog udjela nakupljenog plina, od čega sumporovodik čini 0,5-3%, i u toj količini plinu daje veoma neugodan miris. Kako se anaerobna razgradnja (fermentacija) otpadne vode ili mulja provodi bez prisustva kisika, razgradnju sastojaka do metana kao konačnog produkta metanske fermentacije mogu provoditi bakterijske vrste koje pripadaju grupi anaerobnih ili obvezatno anaerobnih metanogenih bakterija. Anaerobna razgradnja otpadne vode ili mulja do metana odvija se kroz tri stupnja: hidroliza sastojaka složene kemijske strukture, kiselinjska fermentacija i metanska fermentacija. [21]



Slika 14: Postupak razgradnje aktivnim muljem

6.4.2. BIOLOŠKI FILTRI ILI PROKAPNICI

Biološki filtri, odnosno prokapnici, sastoje se od spremnika i ispune (aktivni ugljen, kamen, drozga sintetska ispuna), uz biološki obraštaj po površini ispune. Postoje i varijante takvih uređaja, a najčešće su filtri s prirodnom ili s prisilnom ventilacijom i rotacijski diskovi.

Pri pročišćavanju otpadne vode na biološkim filtrima nužno je predvidjeti prethodni taložnik, koji služi zahvaćanju dijela suspendiranih tvari što dolaze na filter i naknadni taložnik, kojim se odvaja mulj iz vode prije njezina ispuštanja u prirodnu sredinu. Radi bolje učinkovitosti biološkoga pročišćavanja, ali i radi ekonomičnosti, često se upotrebljava dvostupanjsko pročišćavanje, bilo uporabom dvaju bioloških filtara ili kao kombinacija uređaja s aktivnim muljem i biološkog filtra. [22]

6.4.3. PROČIŠĆAVANJE U LAGUNAMA

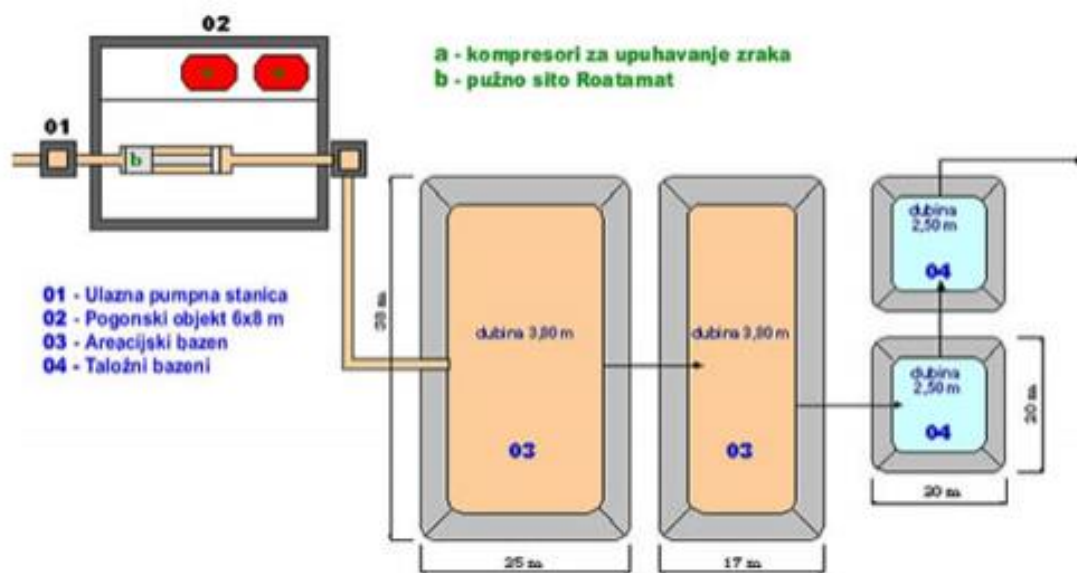
Najsuvremeniji način pročišćavanja komunalnih i industrijskih otpadnih voda, pogotovo voda s promjenjivim dotocima i koncentracijama. Imaju prednost u svim parametrima po kojima se ocjenjuje efikasnost uređaja za pročišćavanje otpadnih voda: niska cijena izgradnje, najviši stupanj pročišćavanja i najniži pogonski troškovi. Koriste se za otpadne vode s pretežnim udjelom organskog opterećenja. Proces pročišćavanja u lagunama je niskoopterećen biološki proces s povratom ili bez povrata aktivnog mulja. Aeracija je izvedena „aeracijskim lancima“ koji osiguravaju dobro promješavanje svih dijelova aeracijske lagune. U taložnim lagunama taloži se mineralizirani mulj koji se izvlači tek svakih 5–10 godina. Mogu se odlično prilagoditi posebnim zahtjevima za uklanjanje dušičnih ili fosfornih spojeva.



Slika 15: Primjer pročišćavanja u lagunama

Lagune prihvaćaju promjenjiva biokemijska i hidraulička opterećenja s velikim rasponom oscilacija. Stupanj pročišćavanja je vrlo visok (do 98%) jer je proces najbliži prirodnoj autopurifikaciji vodotoka. Lagune su kombinacija prirodnog postupka pročišćavanja otpadnih voda u vodotoku pri kojemu se unošenje kisika vrši preko površine vode iz okolnog zraka i konvencionalnog postupka unošenja kisika uz pomoć komprimiranog zraka. Za razliku od ranijih „oksidacijskih jaraka“ gdje su u lagunama postojale i anaerobne zone koje su smetale aerobnom procesu u lagunama nove generacije. Taj nedostatak je uklonjen izvođenjem tzv. „aeracijskih lanaca“ kojima se aerira cjelokupni volumen. Načelno postoje s povratom aktivnog mulja (slične konvencionalnom uređaju uz znatno niža specifična opterećenja) i lagune bez povrata aktivnog mulja (potrebna veća površina). U praksi se često izvodi kao I faza rada laguna bez povrata aktivnog mulja, a povećanje opterećenja se prati dogradnjom povrata aktivnog mulja. Nakon dostizanja visine sloja istaloženog mulja u

taložnim lagunama većeg od 0,5 m jedna od taložnih laguna se isključuje iz protoka, odvišna voda se ispumpava, a preostali mulj se prepušta prirodnom sušenju. To se obavlja ljeti, a u jesen se s građevinskim strojem izvlači višak mulja iz taložne lagune. Za to vrijeme u funkciji je druga taložna laguna. Izvlačenje viška mulja može se očekivati u razdoblju od 5-10 godina. Svježa otpadna voda ulazi u crpnu komoru od kuda se potopljenim crpkama (ili pužnim) prebacuje na mehanički tretman. Mehaničko pročišćavanje vrši se na pužnom situ veličine otvora 1-3 mm. Mehanički pročišćena voda odlazi u I aeracijsku lagunu gdje se intenzivno aerira i miješa s povratnim aktivnim muljem. Mješavina otpadne vode, zraka i aktivnog mulja prelazi preko taložne komore gdje se aktivni mulj istaloži i vraća na ulaz, dok otpadna voda prolazi u II. aeracijsku lagunu gdje se dovršava proces pročišćavanja. Nakon toga slijede taložne lagune u kojima se taloži višak mulja, a izbistrena voda odlazi u recipijent. [23]



Slika 16: Postupak pročišćavanja vode

7. ZAKONSKI PROPISI

Projektiranje i građenje sustava odvodnje i pročišćavanje otpadnih voda u Hrvatskoj se temelji na pravnim normama, zakonskim i podzakonskim aktima. Hrvatska je kao članica EU preuzela obvezu vodnogospodarske suradnje s Europskom komisijom i državama članicama i potpunog usklađenja vodnog zakonodavstva s pravnom stečevinom Europske unije. Tekstilna industrija nalazi se na prvom mjestu u svijetu prema količini otpadnih voda. Tekstilno oplemenjivanje troši najveće količine vode i smatra se jednim od najvećih zagađivača. U cilju zaštite zdravlja sadašnjih i budućih generacija, neophodno je spriječiti zagađenje vodnih resursa, što zahtijeva odgovornost svake zemlje i njenog stanovništva, kao i punu međunarodnu saradnju. Protokol o vodi i zdravlju uz Europsku Konvenciju o upotrebi prekograničnih vodotoka i međunarodnih jezera, koji je i naša zemlja ratificirala, uključuje razuman i pravedan način upravljanja vodnim resursima, što je osnova za očuvanje i unaprijeđenje ljudskog zdravlja. Izrada planskih dokumenata za upravljanje i gospodarenje vodama, građenje i rekonstrukcija sustava javne odvodnje, postavljanje visokih zahtjeva za tehnologijama i postupcima pročišćavanja otpadnih voda su strateški cilj za upravljanje vodama i njihove zaštite. Prirodni vodeni resursi su neophodni za razvoj i ekonomski napredak a zaštita vode spada u nacionalne prioritete. Cjelokupno područje voda uređeno je Zakonom o vodama kojim se uređuje pravni status voda, način i uvjeti upravljanja vodama, organiziranja i obavljanja poslova i zadataka kojima se ostvaruje upravljanje vodama. Pojedinačne odredbe o vodama nalaze se i u zakonima kojima se uređuju druga pravna područja: Zakon o zaštiti okoliša, Zakon o zaštiti prirode, Zakon o komunalnom gospodarstvu. Vode su opće dobro koje ne mogu biti u ničijem vlasništvu zbog svojih prirodnih svojstava. [24]

7.1. GRANIČNE VRIJEDNOSTI POKAZATELJA OPASNIH TVARI ZA ISPUŠTANJE OTPADNIH VODA IZ OBJEKATA I POSTROJENJA ZA PROIZVODNJU I PRERADU TEKSTILA

Pravilnik o graničnim vrijednostima opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama odnosi se na prikupljanje, odvodnju, pročišćavanje i ispuštanje tehnoloških otpadnih voda iz tekstilnih industrija. Cilj Pravilnika je zaštita okoliša i štetnog utjecaja od ispuštanja navedenih otpadnih voda. Pravilnikom se propisuju granične vrijednosti, odnosno dozvoljene koncentracije pokazatelja opasnih i drugih tvari za tehnološke otpadne vode prije njihova ispuštanja u sustav javne odvodnje otpadnih voda ili u površinske vode. Tehnološke otpadne vode, kada se ispuštaju u sustave javne odvodnje ili u površinske vode podliježu potrebnom pročišćavanju kako bi se zaštitilo zdravlje ljudi i osiguralo da ne dođe do oštećenja sustava prikupljanja, odvodnje, opreme i rada uređaja za pročišćavanje te postrojenja za obradu mulja, odnosno osiguralo da se ispuštanjem efluenta ne poćini štetan utjecaj na okoliš te postiglo dobro stanje voda i osiguralo odlaganje mulja na ekološko prihvatljiv način. Odredbe se odnose na izvore onećišćenja tijekom izrade i prerade pređe i prediva, bijeljenje, merceriziranje ili alkalne obrade tekstila, bojenje tekstila, tiskanje tekstila, plastificiranje ili kaširanje tekstila, apretiranje tekstila, čišćenje i pranje vlakana u svim oblicima. Također se odnosi i na pranje sirove vune, grafičke i fotografičke procese i obrada kovinskih površina pri proizvodnji valjaka za otiskivanje tekstila i šablona, kemijsko čišćenje tekstila, ako se za čišćenje koriste halogena organska otapala i komunalne otpadne vode koje nastaju u predmetnim izvorima onećišćenja. Granične vrijednosti za pokazatelje u efluentu iz objekata i postrojenja koji su predmet ovog Priloga, a koji se ispušta u površinske vode ili sustav javne odvodnje navode se u Tablici 4:

Tablica 4: Granične vrijednosti pokazatelja opasnih tvari

POKAZATELJI	IZRAŽENI KAO	JEDINICA	GRANIČNE VRIJEDNOSTI POVRŠINSKE VODE	GRANIČNE VRIJEDNOSTI SUSTAV JAVNE ODVODNJE
OPĆI POKAZATELJI				
1. TEMPERATURA		°C	30	40
2. pH		pH	6,5-9,0	6,5-9,0
3. SUSPENDIRANE TVARI			80	(a)
4. TALOŽIVE TVARI		ml/l	0,5	10
5. BOJA			bez	(b)
BIOLOŠKI POKAZATELJI				
6. Toksičnost na dafnije	Gp		4	-
ORGANSKI POKAZATELJI				
7. Ukupni organski ugljik	C	mg/l	60(c)	(d)
8. KPK	O ₂	mg/l	200(e)	(d)
9. BPK ₅	O ₂	mg/l	30	-
10. Mineralna ulja		mg/l	10	20
11. Adsorbilni organski halogeni	Cl	mg/l	0,5	0,5
12. Lakohlapljivi klorirani ugljikovodici (g)	Cl	mg/l	0,1	0,2
13. Fenoli		mg/l	0,1	10
14. Zbroj anionskih i neionskih detergenata		mg/l	1,0	(a)
ANORGANSKI POKAZATELJI				
15. Aluminij	Al	mg/l	3,0	(l)
16. Bakar	Cu	mg/l	1,0	1,0

17. Cink	Zn	mg/l	3,0	3,0
18. Kadmij	Cd	mg/l	0,1	0,1
19. Kobalt	Co	mg/l	0,5	0,5
20. Kositar	Sn	mg/l	1,0	1,0
21. Krom ukupni	Cr	mg/l	2,0	2,0 (g)
22. Krom VI	Cr	mg/l	0,1	0,1
23. Olovo	Pb	mg/l	0,5	0,5
24. Klor slobodni	Cl	mg/l	0,2	0,5
25. Klor ukupni	Cl	mg/l	0,5	1,0
26. Amonij	N	mg/l	5	(h)
27. Fosfor ukupni	P	mg/l	1,0	-
28. Sulfati	SO ₄	mg/l	1000	-
29. Sulfidi	S	mg/l	0,5	1,0
30. Sulfiti	SO ₃	mg/l	1,0	10

Granična vrijednost određuje se u efluentu u slučaju ako suspendirane tvari štetno djeluju na sustav javne odvodnje i / ili na proces pročišćavanja uređaja, određuje ju pravna osoba koja održava objekte sustava javne odvodnje i uređaja. Ako analiza mjesečnog prosječnog 24-satnog kompozitnog uzorka pokaže da je vrijednost ukupnog organskog ugljika u efluentu na ulazu u biološki stupanj pročišćavanja otpadne vode veća od 400 mg/L, granična vrijednost UOU treba biti takva, da učinak prethodnog pročišćavanja tehnološke otpadne vode ne smije biti manji od 85%. U tom se slučaju učinak izračunava kao prosječna vrijednost UOU-a, 24-satnog kompozitnog uzorka efluenta prije i poslije prethodnog pročišćavanja. Efluent iz izvora onečišćenja zadovoljava u

slučaju ako se dokaže da je biološka razgradljivost najmanje 70%. Ako analiza mjesečnog prosječnog, 24-satnog kompozitnog uzorka, pokaže da je vrijednost KPK u efluentu na ulazu u biološki stupanj pročišćavanja otpadne vode veća od 1350 mg/L, granična vrijednost KPK treba biti takva, da učinak prethodnog pročišćavanja tehnološke otpadne vode ne smije biti manji od 80%. U tom slučaju učinak se izračunava iz prosječnih vrijednosti KPK, 24-satnog kompozitnog uzorka efluenta prije i poslije prethodnog pročišćavanja. Granična vrijednost pokazatelja ovisi o graničnoj vrijednosti taloživih tvari. Ako se efluent ispušta u sustav javne odvodnje iz više objekata izvora onečišćenja, koji se pročišćava na uređaju pripadajućeg sustava javne odvodnje granična vrijednost za ispuštanje u kanalizaciju je 1 mg/L. Za efluent, koji se ispušta u sustav javne odvodnje s uređajem za pročišćavanje do 2000 ES, granična vrijednost je 100 mg/L, a za više od 2000 ES granična vrijednost je 200 mg/L.

Posebne mjere u svezi s ispuštanjem otpadnih voda iz objekata i postrojenja za proizvodnju i preradu tekstila su zamjena sirovina u tehnološkim postupcima sa onima koje manje uzrokuju opterećenje efluenta ukoliko se pri tome ne šteti kakvoći proizvoda, korištenje biološki dobro razgradljivih detergenata, zamjena etilendiamintetraocatne kiseline i njezinih spojeva i soli s biološki bolje razgradljivim sredstvima, zamjena boja koje sadrže živu, kadmij, olovo, bakar, nikal i krom, te druge teške kovine, zamjena ili smanjenje uporabe toksičnih i nerazgradljivih organskih spojeva i silikona, zamjena tvari, koje smanjuju koncentraciju kisika u vodi. [25]

8. ZAKLJUČAK

Tekstilna industrija je na prvom mjestu u svijetu prema količini otpadnih voda. Otpadne vode u tekstilnoj industriji nastaju u procesu pripreme sirovina, bojanja vlakana ili tkanine, u procesima dorade i specijalnih obrada gotovih tkanina. Iz tog razloga sadrže visok sadržaj tvari organskog ili anorganskog podrijetla, visoku obojenost, različite minerale i metale, a često i toksične i kancerogene tvari. Prije ispuštanja u okoliš moraju se svesti na maksimalne dozvoljene vrijednosti koje su propisane zakonom. Kako bi ljudska zajednica opstala, potrebno je zaštititi postojeće zalihe vode i poboljšati već postojeće onečišćene vode.

Problem pročišćavanja voda potrebno je što prije riješiti jer je podzemna voda, koja je osnovni izvor života, zagađena do alarmantnih granica. Voda je obnovljiva, ali se mora spriječiti daljnje nekontrolirano zagađivanje kako bi se sačuvala postojeće rezerve pitke vode. To ćemo poduzeti provođenjem Zakona o vodama i drugih pravilnika koji govore o reguliranju tog problema. Više nego ikad treba raditi na edukaciji ljudi i podizanju svijesti čovjeka za očuvanje zajednice i prirodnih resursa.

9. LITERATURA

- [1] <https://www.zzizfbih.ba/svjetski-dan-voda-22-03-2017-tema-otpadne-vode-i-zdravlje/> (Svjetski dan voda (22.03.) – „Otpadne vode i zdravlje“-pristupljeno 03.03.2019.)
- [2] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=4938> (Leksikografski zavod Miroslav Krleža-pristupljeno 03.03.2019.)
- [3] https://bib.irb.hr/datoteka/504757.Article11Archives12011_2063_.pdf (Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnoške strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju-pristupljeno 04.03.2019.)
- [4] <http://scindeks-clanci.ceon.rs/data/pdf/0351-9465/2015/0351-94651501052S.pdf> (S. Šerbula i dr. Teški metali u otpadnim vodama rudnika bakra Majdanpeka-pristupljeno 04.03.2019.)
- [5] http://www.ttf.unizg.hr/b-news/news_upload_files/2008/vijest_28-02-2008_47c6540c34377/znan_tribina_poster_Rezic_2008.pdf (Teški metali na tekstilnom materijalu i zaštita okoliša-pristupljeno 04.03.2019.)
- [6] <https://repozitorij.pbf.unizg.hr/islandora/object/pbf:1613> (Pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije-pristupljeno 05.03.2019.)
- [7] <http://www.labosan.hr/ponuda/analiza-otpadnih-voda-voda-za-navodnjavanje-otpada-i-mulja/> (Analiza otpadnih voda, voda za navodnjavanje, otpada i mulja-pristupljeno 05.03.2019.)
- [8] <http://stroifaq.com/hr/garden-and-structure/pool/communications-2/water-supply/wastewater-methods-and-special-equipment.html> (Pročišćavanje otpadnih voda-tehnike i specijalna oprema-pristupljeno 10.03.2019.)
- [9] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=60301> (Leksikografski zavod Miroslav Krleža-taloženje-pristupljeno 25.03.2019.)
- [10] https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/1_OIOV_26_11_2014.pdf (Obrada industrijskih otpadnih Voda, dr.sc. Ana Lončarić Božić, izv.prof.-pristupljeno 26.03.2019.)
- [11] <https://www.bor-plastika.hr/neutralizacija/> (Borplastika-Neutralizacija-pristupljeno 26.03.2019.)
- [12] http://repozitorij.fsb.hr/2593/1/16_01_2014_Diplomski_rad_Ivan_Barbaric_kompletni_rad.pdf (Diplomski rad-pristupljeno 26.03.2019.)
- [13] http://www.vodoprivreda.net/wp-content/uploads/2019/01/12-Amra-Serdarevic_R.pdf (Primjena naprednih oksidacijskih procesa u pročišćavanju otpadnih voda-Fenton proces-pristupljeno 26.03.2019.)
- [14] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=44939> (Leksikografski zavod Miroslav Krleža-oksidacija i redukcija-pristupljeno 26.03.2019.)
- [15] http://www.ekoprojekt.hr/Proizvodi/fizikalno_kemijsko_prociscavanje (Eko projekt-Fizikalno-kemijsko pročišćavanje-pristupljeno 28.03.2019.)
- [16] <http://e-gfos.gfos.hr/app/storage/protected/42-09-06-2017-12-32-33-habuda-stanic-nujic-mikic-romic-ivic.pdf> (Utjecaj miješanja na učinkovitost procesa koagulacije i flokulacije pri kondicioniranju vode vodocrpilišta „JARČEVAC“-pristupljeno 28.03.2019.)
- [17] <http://www.ag-metal.net/linearni-aeratori> (Linearni niskotlačni kompresori - aeratori za finu, dodatnu aeraciju-Linearni enviro et series-niskotlačni kompresori aeratori za finu/dodatnu aeraciju-pristupljeno 28.03.2019.)
- [18] <http://mojavoda.hr/trgovina/aktivni-ugljen-filtraciju-vode/> (Aktivni ugljen za filtraciju vode-pristupljeno 29.03.2019.)
- [19] <http://www.impeks.hr/7/9/Demineralizacija-vode-reverznom-osmozom/> (Demineralizacija vode reverznom osmozom-pristupljeno 29.03.2019.)

- [20] https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/5_AK2_ekstr_krom_elektro.pdf (Analitička kemija II- pristupljeno 30.03.2019.)
- [21] <https://hrcak.srce.hr/file/53001> (Biološka obrada otpadnih voda-pristupljeno 30.03.2019.)
- [22] <https://www.tehnologijahrane.com/knjiga/ispustanje-i-prociscavanje-otpadne-vode> (Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode-pristupljeno 27.03.2019.)
- [23] <http://www.interplan.hr/portfolio-item/biolaguna/> (Biolaguna-pristupljeno.05.03.2019.)
- [24] http://repozitorij.fsb.hr/3067/1/Diplomski%20rad_Bernardic%20Makso.pdf (Diplomski rad-Makso Bernardić-pristupljeno 18.03.2019.)
- [25] https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_08_94_2963.html (Narodne novine,Pravilnik o graničnim vrijednostima opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama-pristupljeno 27.03.2019.)

10. PRILOZI

10.1. POPIS SLIKA

Slika 1. Otpadna voda ispuštena u okoliš.....	4
Slika 2. Otpadna voda ispuštena u okoliš.....	6
Slika 3. Mehanički pročištač u pogonu.....	19
Slika 4: Biološki pročištač u pogonu.....	20
Slika 5: Shema adsorpcijske ravnoteže.....	24
Slika 6: Primjer neutralizacije.....	25
Slika 7: Postupak neutralizacije.....	27
Slika 8: Shema ionske izmjene.....	29
Slika 9: Shema oksidacije i redukcije.....	32
Slika 10: Prikaz procesa koagulacije i flokulacije.....	33
Slika 11: Linearni niskotlačni kompresori-aeratori za finu, dodatnu aeraciju.....	34
Slika 12: Prikaz elektrolize vode.....	36
Slika 13: Primjer osmoze.....	37
Slika 14: Postupak razgradnje aktivnim muljem.....	39
Slika 15: Primjer pročišćavanja u lagunama.....	40
Slika 16: Postupak pročišćavanja vode.....	42

10.2. POPIS TABLICA

Tablica 1: Prednosti i nedostaci metoda obrade.....	8
Tablica 2. Najčešći parametri analize otpadnih voda tekstilne industrije.....	18
Tablica 3: Postupci obrade vode.....	21
Tablica 4: Granične vrijednosti pokazatelja opasnih tvari.....	44